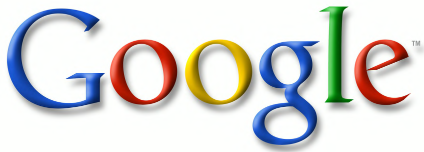


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

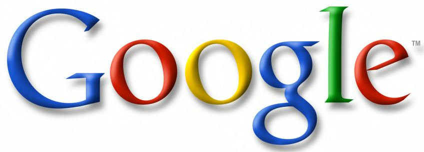
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

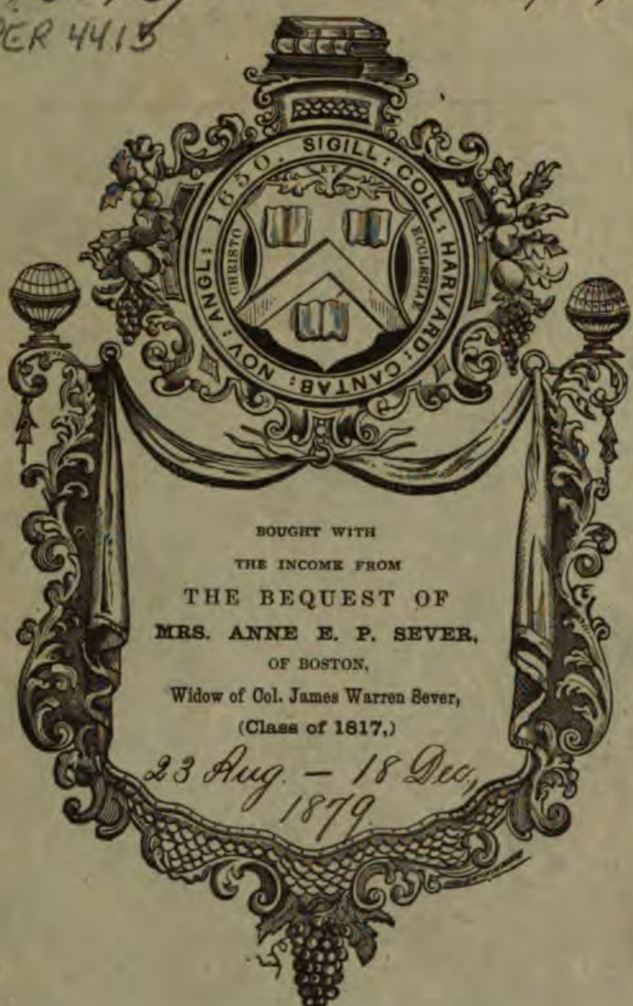
+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

~~135, 67~~
PER 4415

Bd. April, 1880.



BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
MRS. ANNE E. P. SEVER,
OF BOSTON,
Widow of Col. James Warren Sever,
(Class of 1817,)
23 Aug. – 18 Dec, 1879.

GODFREY LOWELL CABOT SCIENCE LIBRARY

Digitized by Google

DEPOSITED IN
THE CHEMICAL LABORATORY LIBRARY.
BOYLSTON HALL.

JAN
CABOT SCIENCE LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahresbericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

REINEN CHEMIE

bearbeitet im Verein

mit

Dr. Aug. Bernthsen, Dr. Otto Hehner, Prof. Dr. Karl Heumann,
Heidelberg London Zürich

Dr. C. Seubert, Dr. Carl Wachendorff
Tübingen Bonn

und herausgegeben

von

Dr. Ludwig Medicus in Würzburg

und

Professor Dr. W. Staedel in Tübingen.

Sechster Jahrgang. Bericht für 1878.

Tübingen, 1879.

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Digitized by Google

1879, Aug. 23 – Dec. 18.
Sever fund.

Druck von H. Laupp in Tübingen.

Digitized by Google

Für den vorliegenden Bericht haben bearbeitet:

Unorganische Chemie: Prof. Dr. Karl Heumann.

Organische Chemie: Dr. C. Seubert (Fettreihe), Dr. Aug. Bernthsen (Amine, Phosphine etc. etc.), Dr. C. Wachendorff (aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole), Dr. L. Medicus (Pflanzen- und Thierstoffe), Prof. Dr. W. Staedel (den Rest der organischen Chemie).

Theoretische und physikalische Chemie: Prof. Dr. W. Staedel. Die Zusammenstellung der Literatur besorgte Dr. L. Medicus. Dr. Otto Hehner sandte Referate über die in englischen Zeitschriften erschienenen Abhandlungen.

Mit Ausnahme von »The American Chemist« wurden die Fortsetzungen aller im letzten Jahrgang pag. IX u. X aufgeführten Zeitschriften benützt und die dort angegebenen Abkürzungen in den Citaten gebraucht.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Unorganische Chemie 1

Allgemeines 1

Metalloïde 4

Wasserstoff 4. Chlor 15. Brom 17. Jod 17. Sauerstoff 18. Ozon 19. Schwefel 20. Selen 28. Tellur 28. Stickstoff 29. Phosphor 38. Arsen 40. Antimon 44. Wismuth 45. Bor 46. Silicium 48. Kohlenstoff 33.

Metalle 56

Alkalimetalle 56

Kalium 56. Cäsium und Rubidium 58. Natrium 58. Lithium 60. Ammoniumsalze 60.

Alkali-Erdmetalle 61

Barium 61. Calcium 62. Magnesium 64. Beryllium 65.

Erdmetalle 67

Aluminium 67. Cermetalle 74. Mosandrium 75. Terbium 75. Philippium 76. Erbium 77. Ytterbium 77. Decipium 78. Didym 79. Lanthan 79. Cerium 80. Gallium 80. Indium 82.

Schwermetalle 83

Zink 83. Cadmium 85. Kupfer 85. Quecksilber 90. Silber 92. Blei 94. Thallium 96. Nickel 97. Kobalt 98. Eisen 100. Mangan 104. Chrom 108. Uran 109. Gold 109. Zinn 110. Platin 111. Davyum 112. Iridium 112. Palladium 114. Vanadium 114. Niob 116. Thorium 116. Titan 116. Molybdän 116. Wolfram 117.

Organische Chemie 118

Allgemeines 118

Fettreihe 121

Kohlenwasserstoffe und Alkohole 121

Allgemeines 121. Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} 126. Einsäurige Alkohole 131. Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe 142. Wasserstoffärmere Alkohole 160. Mehrsäurige Alkohole 162.

Säuren, Aldehyde und Ketone der Fettreihe 171

Fettsäuren 171. Aldehyde der Fettsäuren 183. Ketone der Fettsäuren 186. Einbasische wasserstoffärmere Säuren 188. Zweiatomige einbasische Säuren 193. Zweiatomige, zweibasische Säuren 198. Drei- und mehratomige Säuren 202. Ketonsäuren 208.

Organische Stickstoff-, Phosphor- und Arsenverbindungen . . 221

Amine 221

Hydroxylaminderivate; Hydrazine; Amidine; Azoverbindungen der Fettreihe; Phosphor- und Arsenverbindungen 228

Amidosäuren 237

Digitized by Google

Seite

Ammoniakderivate von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren . . 240
Amide; Thiamide; Imidoäther; Imidothioäther 245
Cyanverbindungen; Senföle 251
Cyanamid; Melamin; Guanidine 258
Carbaminsäuren; Sulfocarbaminsäuren 263
Amide der Kohlensäure 266
Harnsäure 271

Reihe der aromatischen Verbindungen 275

Allgemeines 275
Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6} 288
Benzolderivate 288. Sulfo- und Sulfinsäuren der Benzole 298. Phenole und Chinone 303. Toluol und seine Derivate 318. Xylol und Derivate 325. C^9H^{12} und Derivate 329. $C^{10}H^{14}$ und Derivate 331.
Alkohole und Aldehyde 334
Benzolcarbonsäuren 338
Einbasische Säuren 338. Mehrbasische Säuren 347. Oxysäuren 349. Alkoholsäuren 369. Aldehydsäuren 371. Ketonsäuren 372.
Indigogruppe 373
Styrolgruppe 379
Terpene und Campher 382
Diphenylgruppe 390
Diphenylmethangruppe 395
Triphenylmethan; Rosanilin; Aurin 402
Rosolsäuregruppe 415
Ketone 426
Ketonsäuren 441
Anilinfarben; Azofarbstoffe 447
Naphtalin 453
Phenanthren; Anthracen 460
Anhang (Fluoranthen) 470

Pflanzenstoffe 472
Zuckerarten; Kohlenhydrate 472. Glycoside; Phloroglucide 479. Säuren; Alkohole 482. Alkaloïde 486. Neutrale Verbindungen 500. Farbstoffe 502. Aetherische Oele; Harze 505. Weitere Pflanzenstoffe 504.

Thierstoffe 508
Gährung, Fermente 515.

Theoretische und physikalische Chemie 517

Theoretisch-chemische Untersuchungen 517
Wärme 540
Optische Untersuchungen 559
Electricität 563

Apparate und Vorlesungsversuche 564

Autorenregister 567

Sachregister 590

Berichtigungen 604

Digitized by Google

Jahresbericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

AUG 23 1879

REINEN CHEMIE

bearbeitet im Verein

mit

Dr. **Aug. Bernthsen**, Dr. **Otto Hehner**, Prof. Dr. **Karl Heumann**,
Heidelberg London Zürich

Dr. **C. Seubert**, Dr. **Carl Wachendorff**
Tübingen Bonn

und herausgegeben

von

Dr. **Ludwig Medicus** in Würzburg

und

Professor Dr. **W. Staedel** in Tübingen.

Sechster Jahrgang. **Bericht für 1878.**

Erste Hälfte.

Tübingen, 1879.

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Ausgegeben im Juli 1879.

Digitized by Google

Die Verfasser von Abhandlungen werden ersucht, Separatabdrücke an die Redaction einzusenden, damit eine allseitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde. Denjenigen Herren, welche die Redaction seither durch Uebersendung ihrer Abhandlungen unterstützt haben sei auf diesem Wege gedankt, da eine Einzelbeantwortung der zahlreichen erhaltenen Zusendungen unmöglich ist.

Die Verlagshandlung.

Digitized by Google

Unorganische Chemie.

Allgemeines.

Indicatoren zur Alkalimetrie. Das von O. Witt dargestellte Tropäolin (im Handel mit OO bezeichnet) eignet sich nach W. v. Miller [1]) als Indicator für alkalimetrische Titrationen. Die wässerige Lösung der Substanz besitzt eine gelbe Farbe, welche bei der geringsten Menge freier Mineralsäuren oder Oxalsäure in gelbroth übergeht. Man fügt zu etwa 50 cc der zu titrirenden Flüssig- 2 cc einer 0,05—0,1 procentigen wässerigen Tropäolinlösung. Bicarbonate und freie Kohlensäure bewirken keine Farbänderung und sind daher Alkalicarbonate ohne Erwärmen (wie diess bei Lakmus nöthig ist) zu titriren.

Statt Normalnatronlauge kann also auch Normal-Sodalösung angewandt werden. Auf Lakmus sauer reagirende normale Metallsalze, bewirken in Tropäolin keine Röthung, die Anwesenheit freier Säure in auf Lakmus sauer reagirenden Salzlösungen kann demnach durch den neuen Indicator erkannt werden, doch ist für letzteren Zweck eine kalt gesättigte alkoholische Tropäolinlösung der wässerigen vorzuziehen.

Wässeriges Tropäolin OOO wird durch Alkalien carmoisinroth und ist höchst empfindlich gegen Basen.

Nach G. Lunge [2]) kann Oxalsäure nicht mit dem Indicator titrirt werden, weiter fügte er bei, dass durch das Tropäolin OO auch Natriumsulfid titrirt werden könne, da H^2S ohne Wirkung sei. Die eintretende Färbung verschwindet in der sauer gewordenen Flüssigkeit in einigen Secunden wieder. Von anderen Azo-Farbstoffen zeigten die besten Farbencontraste das Poirier'sche Orangé III (Dimethylanilin-Diazobenzolsulfosäure), die Diazo-α-Naphtolsulfosäure und das Amidoazobenzol; letzteres muss in alkoholischer Lösung angewandt werden; es hat den Vorzug, dass die Färbung auch in der sauren verdünnten Flüssigkeit nicht zerstört wird. Tropäolin OOO zeigt umgekehrten Farbenwechsel und eignet sich zur Nachweisung freien oder kohlensauren Alkalis. — Essigsäure und Kohlensäure ver-

1) Berl. Ber. **11**, 460. Z. anal. Ch. **17**, 475. 2) Berl. Ber. **11**, 1944.

Digitized by Google

halten sich den geprüften Azofarbstoffen gegenüber indifferent; unterschweflige Säure reagirt wie eine starke Mineralsäure.

Das als Indicator für Alkalimetrie von Fr. Krüger[1]) empfohlene Fluoresceïn (s. vor. Jahresb.) ist für freie Kohlensäure unempfindlich. Das Auftreten der Fluorescenz soll besonders bei etwas gefärbten Flüssigkeiten besser als bei farblosen zu erkennen sein.

E. Luck[2]) zieht Phenolphtaleïn dem Fluoresceïn bei weitem vor. Doch kann nach H. C. Vielhaber[3]) Phenophthaleïn nur bei Abwesenheit von Bicarbonaten verwendet werden, resp. nur unter Vermeidung ihrer Entstehung, da Alkalibicarbonate ohne Wirkung auf Phenolphthaleïn sind.

Als Indicator zur Alkalimetrie empfahl H. Bornträger[4]) den mittelst absolutem Alkohol hergestellten Extract frischer Apfelsinenschalen; besser ist es durch Schütteln des Extracts mit einem gleichen Volum Aether den Indicator abzuscheiden; die untere gelbe Flüssigkeitsschicht ist direct zu verwenden. Wasser wird durch den Indicator nicht gefärbt, bei freiem Alkali erscheint es citrongelb. Ammonsalze beeinträchtigen die Resultate nicht, wie diess bei den übrigen Indicatoren der Fall ist.

Als alkalimetrische Bestimmung empfahl L. Siebold[5]) die Soda- etc. Lösung mit Cyanwasserstoff im Ueberschuss zu zersetzen und dann mit Normal-Silbernitrat zu titriren bis zur bleibenden Opalescenz. Das entstehende AgCy wird erst abgeschieden, wenn kein KCy mehr ungesättigt ist: $K^2CO^3 + 2HCy + AgNO^3 = KAgCy^2 + KNO^3 + CO^2$. Wird nach dem Kochen mit Silber unter Zusatz von Kaliumchromat weiter titrirt, so muss die nun nöthige Silbermenge gleich der erst gefundenen sein.

Ein für Säuren und Alkalien gleichzeitig brauchbares Reagenzpapier soll ein Auszug von 2 gr. Blauholz (lign. campech.) mit 50 gr. H^2O durch 24stündiges Digeriren bereitet und damit Filtrirpapier getränkt werden. Das farblose Papier wird von Basen tiefblau, von Säuren lebhaft roth gefärbt. (Anonym[6]).)

Nach A. Trébault[7]) werden die Lösungen der Alkali- und Kalksalze der Pikraminsäure in alkalischen Flüssigkeiten roth, in sauren aber gelbgrün, wesshalb jene Salze als Indicator bei Alkalimetrie brauchbar sein dürften. Mit der rothen Lösung getränktes und getrocknetes Papier soll statt blauen Lakmuspapiers benutzt werden können.

Zur Bestimmung freier Mineralsäuren neben sauren

1) Z. anal. Ch. **17**, 84.
2) Z. anal. Ch. **16**, 332.
3) Arch. Pharm. [3], **13**, 410.
4) Z. anal. Ch. **17**, 459.
5) Berl. Ber. **11**, 1834.
6) Ph. Z. Russl. **17**, 590.
7) Z. anal. Ch. **17**, 473.

Digitized by Google

Salzen benutzen R. Spence u. A. Esilmann[1]) die bekannte Thatsache, dass eine gelbe Lösung von Eisenoxydacetat von freier Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure sofort entfärbt wird. Als Normallösung dient eine Lösung von 10 Thln. Eisenalaun und 8 Thln. krystallisirtem Natriumacetat in 1000 Thln. einer 8procentigen Essigsäurelösung.

Ueber das Verhalten von Metallsalzlösungen mit Filtrirpapier, und über die Entdeckung des Cadmiums macht T. Bayley[2]) Mittheilungen. Wird ein Röllchen von Filtrirpapier mehrere Minuten lang mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Berührung gelassen, so vermindert sich die Silbermenge in der Lösung sehr bedeutend. Ebenso verhalten sich Quecksilbersalze. Wird ein Tropfen einer Metalllösung auf Filtrirpapier gebracht und dann der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so zeigt sich, dass sich manchmal das Metall bis zur Aussenlinie des Fleckens erstreckt, und sogar dorten concentrirt erscheint, während in anderen Fällen ein Wasserring das Schwefelmetall umgibt. Diese Verschiedenheiten sind theilweise durch die Concentration der Flüssigkeit bestimmt. Silber, Blei und Quecksilberoxydsalze geben in mässiger Concentration einen weiten Wasserring, während Kupfer, Nickel und Kobaltsalze viel verdünnter sein müssen, um ähnliche Erscheinungen hervorzurufen. Cadmium scheint besonders die Fähigkeit zu besitzen, durch Filtrirpapier zu passiren. Hat man daher eine mässig verdünnte Lösung, welche mehrere Metalle, darunter Cadmium, enthält, so lässt sich dies leicht mittelst Schwefelwasserstoff an der Aussenlinie des Fleckens entdecken.

Das Absorptionsvermögen der Ackererde für Salze etc. wurde von J. M. v. Bemmelen[3]) neuerdings geprüft und dabei u. a. gefunden, dass die bedeutende Absorptionsfähigkeit der mit Säure behandelten Erde für Alkalien und Alkalicarbonate auf die Anwesenheit von hydratischer Kieselsäure zurückzuführen ist.

Im Allgemeinen gelangt Vf. zur Ansicht, dass die sog. Bodenabsorption keine physikalische, sondern eine chemische Erscheinung sei; meist ist die anscheinende Absorption durch einen Austausch von Bestandtheilen gebildet, anderenfalls ist die hydratische Kieselsäure die Ursache der Absorption.

Constitution der Salze. v. Kobell[4]) bestimmte das spec. Gew. vieler Silicate vor und nach dem Glühen, um daraus beurtheilen zu können, »ob die Oxyde der oxydirbaren Elemente in den Mineralmischungen fertig gebildet vorhanden sind (etwa wie Krystall-

1) Berl. Ber. **11,** 1264.
2) Ch. Soc. J. 1878, 304. Berl. Ber. **11,** 1264.
3) Berl. Ber. **11,** 2228. S. auch Landwirthsch. Versuchsstat. **21,** 1877.
4) Münch. Ber. 1878, 1.

Digitized by Google

wasser) oder ob sie erst durch die Glühhitze entstehen, wie man vom Constitutionswasser annehmen will.« Da beim Glühen der Krystalle keine Aenderung des spec. Gew. stattfand, so schliesst Vf., dass die Oxyde bereits fertig gebildet vorhanden waren; man müsse daher z. B. den Brucit MgO, H^2O und nicht H^2MgO^2 schreiben und bei allen Sauerstoff enthaltenden Species die Oxyde als solche in der Formel auftreten lassen.

F. W. Clarke[1]) theilte die specifischen Gewichte einer Reihe von Salzen anorganischer und organischer Abstammung mit. Die der anorganischen Chemie angehörigen Verbindungen sind verschiedene Salze und Doppelsalze des Quecksilbers, ferner Cadmiumsalze, Kobalt und Nickelsalze; Tellursäure und Salze derselben und Kaliumchloroplatinit.

Die Farbstoffe der Vogeleierschalen einer Reihe von Vogelarten wurden von C. Liebermann[2]) bezüglich ihres Spectrums geprüft. Der grüne und der blaue Farbstoff erwiesen sich als Gallenfarbstoffe, doch dürfte die Angabe Wicke's, es sei Biliverdin nicht als bestimmt erwiesen zu betrachten sein.

Metalloïde.

Wasserstoff. Zur Darstellung von Wasserstoff im grossen Massstab lässt H. Giffard[3]) Kohlenoxyd (durch Ueberleiten von Luft über glühende Coaks erhalten) auf Eisenglanz (Fe^2O^3) einwirken, welcher zu Metall reducirt wird. Hierauf lässt man Dampf einströmen, welcher durch das Eisen zersetzt wird; das entweichende Wasserstoffgas wird abgekühlt und durch Aetzkalk getrocknet. Der Prozess kann dann von Neuem begonnen werden. Auch granulirtes Eisen kann statt Eisenglanz verwendet werden. 1 cbm H soll nach dieser Methode etwa 4 Pfg. kosten.

Auch zur Gewinnung von Wasserstoff mittelst Eisen und Schwefelsäure in grossem Massstab construirte Vf. einen Apparat, welcher zur Füllung eines Luftballons bei der Pariser Ausstellung diente.

Die Reductionswirkungen des Wasserstoffs in seinen verschiedenen Formen als electrolyischer und occludirter besprach Donato Tommasi[4]) und erklärt die verschiedene Reactionsfähigkeit des aus verschiedenen Prozessen herstammenden sog. nascenten Wasserstoffs durch die Annahme, dass nascirender Wasserstoff überhaupt nicht verschieden ist in seinen Wirkungen von dem freien Wasserstoff und dass die Wärmewirkungen es sind, welche die Prozesse modificiren.

1) Berl. Ber. **11,** 1504.
2) Berl. Ber. **11,** 606.
3) Dingl. pol. J. **227,** 366.
4) Monit. sc. **8,** 829.

Digitized by Google

Als Beispiele sind die verschiedenen Fähigkeiten des mit Al, Zn oder Fe entwickelten Wasserstoffs bezüglich der Bildung von H^2S erwähnt, sowie die Gewinnung verschiedener Körper bei der Reduction von Bibrombarbitursäure (nach Baeyer) durch Zink, HJ und H^2S. Im Folgenden bringt Vf. seine Versuche über die Reduction der Chlorate, des Chlorsilbers, Eisenchlorids etc., welche an anderer Stelle erwähnt sind.

Selbstentzündung. Beim Auflösen grösserer Mengen von Zink in Salzsäure wurde von P. W. Hofmann [1]) öfters Selbstentzündung des entweichenden Gases beobachtet. Durch Behandeln mehrerer Kilogramme Zinkstaub mit verdünnter Salzsäure kann die Selbstentzündung des Gases beliebig hervorgerufen werden. Das Zink wird sehr porös und schwammig an die Oberfläche gehoben und dürfte ähnlich wie Platinschwamm die Entzündung bewirken.

Die Condensirung des Wasserstoffgases gelang Raoul Pictet [2]) in vollkommener Weise mit seinem früher erwähnten Apparat bei Anwendung von Stickoxydul statt Kohlensäuregas. Zur Entwicklung des Wasserstoffs unter Druck diente ameisensaures Kalium und Kaliumhydrat. Das entwickelte Gas betrug 252 Liter bei 0°, und gab 650 Atmosphären Druck. Bei — 140° spritzte beim Oeffnen des Hahns der Wasserstoff als stahlblauer Flüssigkeitsstrahl hervor und verursachte beim Auffallen auf den Boden ein prasselndes Geräusch wie von Hagelkörner. Beim Wiederöffnen des Hahns entstand nur ein intermittirender Strahl und es war zweifellos, dass im Innern der Röhre der Wasserstoff fest geworden war.

Emil Elsässer [3]) setzte seine früheren Versuche [4]) über Electrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen fort und erhielt bestätigende Resultate für seine von Beetz bezweifelte Beobachtung, dass bei Anwendung von Magnesium als Anode bei der Electrolyse von verdünnter Schwefelsäure oder Magnesiumsulfatlösung an der Kathode doppelt soviel Wasserstoff entwickelt werde als an der Anode. Die Versuche wurden mit Kaliumsulfatlösung von verschiedener Concentration und mit verd. Schwefelsäure angestellt. Bei Lösungen von chlorsaurem Kalium blieb das Verhältniss der Gasmengen bei verschiedenen Concentrationen sehr nahe 2 : 7. Die Concentration der Lösung zeigt somit keinen erheblichen Einfluss. Versuche, die mit Kaliumsulfat und mit Kaliumchlorat angestellt wurden, ergaben, dass auch die Stromstärke innerhalb der eingehaltenen, ziemlich weiten Grenzen keinen wesentlichen Einfluss auf das Resultat ausübt. Einige andere Salze und Säuren zeigten keine so deutliche Gleichmässigkeit.

1) Ph. Z. Russl. **17,** 500. C.Bl. 1878, 351.
2) Compt. rend. **86,** 106. Arch. sc. ph. nat. **61,** 16. Monit. sc. **8,** 243.
3) Berl. Ber. **11,** 587.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 2.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemischen benutzt H. Bunte[1]) die früher[2]) von ihm beschriebenen Gasbüretten und bewirkt die Verbrennung dem Vorgang Coquillon's folgend mit Hülfe einer durch Erhitzung von Aussen glühend gemachten Spirale aus Palladiumdraht, welche sich in einer zwei Gasbüretten verbindenden Glasröhre befindet. Das mit Sauerstoff vermischte Gas wird langsam aus der einen Bürette über die Palladiumspirale in die andere Bürette übergeführt. Die eintretende Contraction des Gasgemenges kann in einfacher Weise gemessen und so die Menge der entstandenen Verbrennungsproducte bestimmt werden. Vf. gibt eine Anzahl von Beleganalysen und beschreibt dann die Ausführung der Analyse eines den Cokegeneratoren entnommenen Gemisches aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff, welche etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt. Kohlenoxyd verbrennt mit derselben Leichtigkeit wie Wasserstoff unter den erwähnten Umständen. Ueber die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen etc. wird Vf. weitere Versuche anstellen.

Unvollständige Verbrennung von Gasgemischen. Ernst von Meyer[3]) welcher die früher erwähnten Versuche Bunsen's über ein die unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen durch eigene Versuche s. Z. bestätigt hatte, während A. Horstmann[4]) im vorigen Jahre die Richtigkeit bestritt, gibt nun selbst zu, dass seine und Bunsen's Versuche fragmentarisch geblieben sind und daher unzutreffende Schlüsse ergeben hatten.

Knallgasgebläse. Merz[5]) empfiehlt für Vorlesungsversuche mit dem Knallgasgebläse das Wasserstoffgas einem grossen Gasentwicklungsapparat direct zu entnehmen, wodurch die bei Anwendung eines Gasometers immerhin mögliche Explosionsgefahr vermieden sei.

Schützenberger[6]) beobachtete, dass ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff in einem langen engen Bunsen'schen Eudiometer, bei der electrischen Entzündung sich nicht momentan durch die ganze Masse vereinigt, sondern mit deutlichen Unterbrechungen, so dass das Quecksilber erst sinkt, dann sich erhebt, hierauf statt nun stille zu stehen wie man erwartet, neuerdings nochmals aufsteigt u. s. f. Vf. will diese Erscheinung (die übrigens schon vor Jahren von Herwig beobachtet worden ist Ref.) genauer studiren.

Das electrische Leitungsvermögen des reinen Wassers (welches äusserst gering ist), Alkohols, Aethers, der Essigsäure und des rauchenden Zinnchlorids wurde von F. Kohl-

1) Dingl. pol. J. **228**, 529.
2) Dingl. pol. J. **227**, 167. Berl. Ber. **11**, 1123.
3) J. pr. Ch. **18**, 290.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 549.
5) Berl. Ber. **11**, 520.
6) Bull. soc. chim. **29**, 1.

Digitized by Google

rausch [1]) bestimmt. Das Leitungsvermögen des Wassers erhöht sich bei einem minimalen Gehalt fremder Stoffe beträchtlich, so dass die Reinheit des Wassers auf's Sicherste durch die Bestimmung des Leitungsvermögens geprüft werden kann.

Zur Wasseranalyse gab Albert R. Leeds [2]) specielle Vorschriften. Insbesondere sind erwähnt ein Apparat zur Farbenvergleichung beim Nesslerisiren; ferner ein auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak durch Kupfer- und Zinkpulver beruhendes Verfahren der Salpetersäurebestimmung. Auch Zinkschnitzel mit Kupferschwamm bedeckt und Roheisen wurden benutzt, sowie die bei besonderen Versuchen mit Salpeterlösung, Kupfer und Zink entwickelte Gase geprüft. Hierbei wurde das Auftreten von N^2O^4 beobachtet.

A. H. Downes und F. P. Blunt [3]) bemerken, dass die Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser mittels übermangansauren Kalium nicht im hellen Tageslichte, oder gar Sonnenlicht vorgenommen werden darf, weil angesäuerte Chamaeleonlösungen bei Einwirkung des Lichts Sauerstoff in Bläschen abgeben.

E. J. Mills [4]) besprach die Fehlerquellen der Frankland-Armstrong'schen Methode der Wasseranalyse, welche bekanntlich in der Verbrennung des durch Abdampfen des Wassers mit SO^2 erhaltenen Rückstandes mit Kupferoxyd im Vacuum, und der Messung der resultirenden Kohlensäure und des Stickstoffs besteht. M. findet, dass die Grösse der Abdampfschale und die Art der Abdampfung erheblichen Einfluss auf das Resultat ausübt.

Zur Conservirung von Trinkwasser fand Hugo Schiff [5]) die Salicylsäure geeignet, 3 Jahre altes Wasser war — so conservirt — noch vollkommen geniessbar. Zur Conservirung von Salzwasser oder Meerwasser, in welchem balglose Thiere aufbewahrt werden sollen, sei Schwefelkohlenstoffzusatz sehr geeignet.

Das Wasser der bekannten Marpinger Quelle (Kreis St. Wendel, Reg.-Bez. Trier) wurde von H. Vohl [6]) analysirt und für ein sehr reines Quellwasser erklärt, welches keine Substanzen in solchen Mengen enthalte, dass demselben eine heilkräftige Wirkung zuzuschreiben sei.

M. Ballo [7]) führte 592 Bestimmungen des von dem Donauwasser bei Budapest mitgeführten Schlammes aus. Die in einem

1) Pogg. Ann. Erg. **8,** 1.
2) Z. anal. Ch. **17,** 276.
3) Ch. News **38,** 296.
4) Ch. Soc. J. 1878, **2,** 57.
5) Berl. Ber. **11,** 1528.
6) Berl. Ber. **11,** 878.
7) Berl. Ber. **11,** 441.

Digitized by Google

Liter Wasser enthaltene Schlammmenge ergab sich im Allgemeinen proportional dem Wasserstand. Auf die strömende Wassermenge berechnet ergibt sich, dass etwa 316 Millionen Centner Schlamm jährlich an Budapest von der Donau vorbeigeführt werden. Die im Wasser gelösten Bestandtheile wurden ebenfalls häufig bestimmt und ergaben, dass das Donauwasser bei Budapest concentrirter erscheint als bei Wien. Die Zusammensetzung des Schlammes erwies sich als sehr variabel und verschieden von dem bei Wien mitgeführten Donauschlamm.

Gase des Seewassers. J. Buchanan [1]) berichtete über das 10 Fuss lange und 6 Fuss breite Laboratorium des Schiff's Challenger und die im Seewasser von verschiedener Tiefe und verschiedenen Zonen enthaltenen Kohlensäure-, Sauerstoff- und Stickstoffmengen.

Mineralwasser. Zur Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs in Mineralwasser, welches in Flaschen enthalten ist, bedient sich G. C. Wittstein [2]) eines Kunstgriffs um die Reagentien in die Flasche zu bringen.

Die natürlichen Schwefelwasser entstehen nach Plauchud [3]) durch die reducirende Einwirkung organischer Substanzen auf Sulfate. Vf. benutzte zu seinen Versuchen Gypslösung und den ausgewaschenen Schlamm einer Schwefelquelle.

In einem sauerschmeckenden Mineralwasser vom Cap der guten Hoffnung wurde von O. Hehne [4]) in 100000 Theilen gefunden freie HCl 9,30, freie N^2O^5 0,64; freie P^2O^5 14,58; freie SO^3 31,21; $FeSO^4$ 1029,46; $Fe^2(SO^4)^3$ 218,20; $Al^2(SO^4)^3$ 525,19; $CaSO^4$ 100,74; $Mg\,SO^4$ 188,37; Am^2SO^4 28,20; K^2SO^4 2,29 und Na^2SO^4 7,24. Summe 2155,42.

Die beiden Mineralquellen zu Vichy wurden von Magnier de la Source [5]) neuerdings analysirt.

Grubenwasser aus dem Bleigebiet des südlichen Missouri wurde von Chas. Williams [6]) analysirt. Das Wasser ist reich an Gyps und Zinksulfat aber frei von Blei.

M. Ballo [7]) hat einige neue Mineralquellen bei Budapest analysirt.

Die Ofner Bitterwässer zeigen in den neu erschlossenen Brunnen einen grösseren Salzgehalt als in den länger in Gebrauch stehenden Brunnen. Ballo gibt die Analysen der Quelle an der Feldhüter Weide und der Kammenwalder Wiese.

Eine Analyse des Mineralwassers vom Tenniger Bad in Somvixer

1) Berl. Ber. **11,** 410.
2) Z. anal. Ch. **17,** 247.
3) Arch. Pharm. [3] **13,** 351. Journ. Pharm. et de Chimie **25,** 180.
4) Berl. Ber. **11,** 2289.
5) Arch. Pharm. [3] **13,** 351.
6) Arch. Pharm. [3] **13,** 352.
7) Berl. Ber. **11,** 1900.

Digitized by Google

Tobel (Graubünden) wurde von Richard Meyer[1]) ausgeführt. Das Wasser ist stark gypshaltig und besitzt nicht unbedeutenden Gehalt an Bittersalz; eine auffallend grosse Menge Strontium zeichnet es vor anderen Mineralquellen aus.

Eine überraschende Reaction veranlasste zu Versuchen über das Verhalten von Gypswasser oder Magnesiumsulfat zu Sodalösung. Bei unzureichender Menge an Soda wurde eine alkalisch reagirende Flüssigkeit erhalten, die sich beim Kochen wieder trübte, aber alkalisch blieb und noch Calcium resp. Magnesium enthielt. Die Flüssigkeiten waren ausgekocht und freie Kohlensäure konnte nicht die Ursache jener Erscheinungen bilden. Erst bei langem Kochen oder öfteren Eindampfen und Wiederauflösen scheint die Umsetzung völlig einzutreten.

Alkalicarbonate empfiehlt Vf. in den Mineralwässern direct zu titriren.

E. v. Gorup-Besanez[2]) analysirte das Wasser der Schönbornsquelle bei Kissingen. Das Wasser enthält vorwiegend NaCl, $MgSO^4$, K^2SO^4, $CaSO^4$, $CaCO^3$ und eine reichliche Menge freier Kohlensäure.

Besondere Prüfung ergab, dass die Soole bei dem Passiren einer längeren Röhrenleitung keinen merklichen Verlust an Kohlensäure erleidet.

R. Fresenius[3]) untersuchte das Wasser der warmen Quellen zu Schlangenbad. Es ergab sich, dass das Wasser sich seit 1852 in seinem Gesammtcharakter nicht geändert hat, dass aber der Gehalt an sämmtlichen gelösten festen Bestandtheilen etwas zugenommen hat.

Das Wasser der Graubündner Heilquellen von Passug, Solis und Tiefenkasten wurde von A. von Planta-Reichenau[4]) neuerdings analysirt.

H. Vohl[5]) theilte eine qualitative Analyse des neuerbohrten Mineralbrunnens bei Pelm im Kyll-Thal (Eifel) mit. Das Wasser ist ein dem Birresbonner sehr ähnlicher Säuerling, enthält aber ausserordentlich viel Eisen, so dass es in den Flaschen einen bedeutenden Ockerabsatz bildet.

In einer weiteren Notiz gab H. Vohl[6]) die Resultate der quantitativen Analyse des Gerolsteiner Mineralwassers. Dasselbe enthält auffallend mehr Kalk und Eisenoxydul als das Birresborner Wasser.

Das Wasser der Thermen von Thermopylae (Kochsalz-Bitter-

1) Berl. Ber. **11**, 1521.
2) J. pr. Ch. **17**, 371.
3) J. pr. Ch. **17**, 306.
4) Berl. Ber. **11**, 1793.
5) Berl. Ber. **11**, 605.
6) Berl. Ber. **11**, 877.

Digitized by Google

salzquellen) wurde von Hans Jahn[1]) analysirt; die Resultate sind von denjenigen der Analyse Landerer's vollständig verschieden.

Das Wasser einer neuentdeckten Mineralquelle im Kaukasus unweit Ekaterinodar wurde von Wroblewsky[2]) analysirt. Die hauptsächlichsten Bestandtheile sind Kochsalz (14‰) Calciumcarbonat, Magnesiumchlorid und -jodid.

Das Mineralwasser (Eisenwasser) vom Marienbrunnen zu Huckstelle bei Iserlohn, sowie das Ofner Rákóczy-Bitterwasser wurden von H. Vohl[3]) analysirt.

Das Mineralwasser (Kochsalz, Soda, Brom und Jodalkalien) von Jwonicz wurde von v. Radziszewski[4]) analysirt; desgl. die daselbst aus der sog. Gasquelle austretenden Gase, welche hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und wenig CO^2 bestehen sollen.

Eine Analyse der Schwefelthermen zu Baden bei Wien wurde von F. C. Schneider und M. Kretschy[5]) ausgeführt.

Eine Analyse des Mineralwassers von Pejo bei Trient wurde von G. Bizio[6]) ausgeführt.

Das brom- und jodhaltige Mineralwasser von Casteggio wurde von A. und G. de Negri[7]) analysirt.

Die Mutterlauge der Saline zu Volterra wurde von A. Funaro[8]) analysirt. Sie enthielt im Liter 186 gr. Chlor und 0,012 Jod; 124,5 Natron, 21,6 Kali etc.

Die Mineralwasser und die Luft in den Douche-Cabinets von Aix in Savoyen und Marlioz (Schwefelquellen) wurden von Ed. Wilm[9]) analysirt; desgl. die Brom- und Jod-haltigen Schwefelquellen von Challes in Savoyen, welche zu den schwefelreichsten Mineralwassern gehören.

P. Pichard[10]) reichte der Pariser Akademie eine Mittheilung ein über die Coexistenz von Natriumcarbonat und löslichen Calciumsalzen in Mineralwassern. Die Publication ist noch nicht erfolgt.

Eine in der Nähe des Vulkans auf Vulcano befindliche, 1 m tiefe Mineralquelle (22°) entwickelt nach A. Cossa[11]) ein Gasgemenge aus 70 Vol. % CO^2, 20,5 Vol. % N und 0,5 Vol. % O. (Mittel aus 2 Analysen.) Sainte-Claire Deville hatte das Gas im Jahre 1856 analysirt und ganz ähnliche Resultate erhalten.

---

1) Berl. Ber. **11**, 221.
2) Berl. Ber. **11**, 1848.
3) Berl. Ber. **11**, 1677, 1678.
4) Arch. Pharm. [3] **13**, 459.
5) Wien. Ber. II, **76**, 476. S. auch Wien. Anz. 1877, 181.
6) Berl. Ber. **11**, 1385.
7) Gaz. ch. it. **8**, 120.
8) Gaz. ch. it. **8**, 71.
9) Bull. soc. chim. **27**, 291, 297. Compt. rend. **86**, 543, 613
10) Compt. rend. **86**, 1560.
11) Gaz. ch. it. **8**, 244. Berl. Ber. **11**, 812.

Digitized by Google

Das bittersalzhaltige Mineralwasser von Bithaine mit Mineralwasser von Velleminfroyer zu einem Element combinirt soll nach Guyot und Ridaux [1]) beim Eintauchen der Electroden einen electrischen Strom bewirken.

Wasserstoffsuperoxyd. Entstehung. Wird Knallgas in einem weithalsigen Glase verpufft, so entsteht nach R. Böttger [2]) Wasserstoffsuperoxyd, dessen Anwesenheit durch Schütteln mit Jodcadmium-Stärkelösungen und Eisenvitriolkrystallen nachgewiesen werden kann.

In einer längeren Abhandlung widerlegte G. Bellucci [3]) das von Schönbein und später von J. Clermont behauptete Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd im Pflanzensaft.

Em. Schöne [4]) hat seine frühere Untersuchung über den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge (in der Nähe von Moskau) an Wasserstoffsuperoxyd fortgesetzt [5]). Die Resultate der während eines Jahres mit jedem Niederschlag ausgeführten Bestimmungen sind in Tabellen zusammengestellt. Es ergab sich, dass die mit dem zur vollen Herrschaft gelangten Aequatorialstrom kommenden Niederschläge im Allgemeinen reicher an H^2O^2 sind als die zur Zeit des Conflicts der Aequatorialströmung mit dem Polarstrom gefallenen, und dass während der Herrschaft des letzteren die Niederschläge am wenigsten Wassersuperoxyd enthalten. Wenn sich das barometrische Minimum nördlich von Moskau's Breitegrad befand, war der Gehalt der Niederschläge also am reichsten an H^2O^2. Der Gehalt ist um so grösser je näher bei sonst gleichen Bedingungen das barometrische Minimum auf der Nordseite des Meridian liegt, unter welchem sich Moskau befindet.

Weiterhin präcisirt Em. Schöne [6]) seine Beobachtungen dahin, dass der Wasserstoffhyperoxydgehalt der uns zugänglichen unteren Atmosphärenschichten desto grösser ist, je höher sich die Sonne sowohl während des Tages als während des Jahres über dem Horizont erhebt. Die Quantität des Wasserstoffhyperoxyds ist nur sehr gering. Während des ganzen Beobachtungsjahres fielen in 600 Kilo Regen nur 110 milligr. H^2O^2 auf 1 Quadratmeter. In der Luft beträgt das beobachtete Maximum nur 1,4 cbcm Hyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern Luft.

In einer weiteren Mittheilung besprach Em. Schöne [7]) das Vorkommen des H^2O^2 in Thau, Reif, Rauhfrost, Glatteis, Eisnadeln und Nebel. In diesen atmosphärischen Niederschlägen wurden ge-

1) Arch. Ph. [3] **13**, 348 aus Rép. de Pharm. 1877, 71.
2) Ph. Z. Russl. **17**, 489.
3) Gaz. chim. it. **8**, 392.
4) Berl. Ber. **7**, 1693.
5) Berl. Ber. **11**, 482. 561.
6) Berl. Ber. **11**, 1028.
7) Berl. Ber. **11**, 874.

Digitized by Google

ringe Mengen von H^2O^2 oder (bei Thau, Reif und Eisnadeln) gar kein solches gefunden. Im Allgemeinen ergibt sich, dass der Wasserstoffsuperoxydgehalt des Niederschlags ein um so grösserer ist, je höher über der Erdoberfläche die Condensation des Wasserdampfs stattgefunden hat. Der Regen, der in hohen Regionen sich verdichtet ist weit reicher an H^2O^2 als der in tief hängenden Wolken gebildete Schnee, während die dicht über der Erde entstandenen Eisnadeln und Nebel sehr arm, der auf der Erdoberfläche gebildete Thau und Reif frei von H^2O^2 ist. Vf. erklärt diess durch die in den unteren Luftregionen befindlichen Verwesungsstoffe, welche das H^2O^2 zersetzen. Der von H^2O^2 freie Thau und Reif enthält anscheinend immer Ammoniumnitrit, wie mit Hülfe von Diamidobenzoësäure nachgewiesen wurde. Dieses von Griess empfohlene Reagenz ist weit zuverlässiger wie die Jodkaliumstärke, da auf letztere auch H^2O^2 bläuend wirkt.

Die Jahresperiode zeigt im December oder Januar das Minimum, im Juli das Maximum. Die Gesammtmenge des während des ganzen Jahres zum Erdboden gelangenden Wasserstoffsuperoxyds beträgt nach des Vf.'s Berechnung nur 109,4 Mgr. auf 1 □Meter (in 599,9 Liter Wasser) oder 1,094 Kilogr. H^2O^2 auf 1 ha.

Um das Wasserstoffsuperoxyd, welches in Dampfform in der Luft vorkommt, zu bestimmen, benutzte Vf. sein früheres Verfahren in künstlichem Reif den H^2O^2-Gehalt colorimetrisch zu bestimmen und hieraus unter Berücksichtigung der Lufttemperatur und der Spannkraft des Wasserdampfes das in 1 Vol. Luft enthaltene H^2O^2 zu berechnen. Es wurden auch zahlreiche Bestimmungen des H^2O^2 zu verschiedenen Tageszeiten ausgeführt und in Tabelle und Curve zusammengestellt. Das Maximum fällt auf circa 4 Uhr Nachmittags, das Minimum etwas vor 4 Uhr Morgens. In einem 4 Wochen lang nicht benutzten Saale zeigte sich am 21. Juli 1874 ein Gehalt von 0,17 cc H^2O^2 in 1 Liter Luft. Thau künstlich in schlecht gelüfteten Wohnzimmern bereitet gab keine Reaction auf H^2O^2.

Wasserstoffsuperoxyd und Oxyde. Em. Schöne[1]) gab in einer Reihe umfangreicher Abhandlungen seine z. Th. bereits in russischer Sprache veröffentlichten Versuchsresultate über Wasserstoffsuperoxyd. Die erste Abhandlung bespricht das Verhalten des H^2O^2 zu den Monoxyden und Dioxyden der Alkali-Erdmetalle. Das H^2O^2 stellte Vf. in der Regel durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf (durch Fällung erhaltenes) Baryumhyperoxydhydrat dar; die erhaltene Lösung enthielt 1,2 bis 1,5 gr H^2O^2 in 100 cc. Das specif. Gew. reinen (99,10 Proc.) enthaltenden) Wasserstoffhyperoxyds

1) Ann. Ch. **192**, 257.

Digitized by Google

wurde zu 1,457 und 1,454 gefunden (Thénard: 1,452). Baryumhyperoxydhydrat (welches die Formel $BaO^2.8H^2O$ besitzt) löst sich in Wasser in geringer Menge wohl unter partieller Zersetzung, denn die Lösung gibt Reactionen des H^2O^2 und wird auch durch Barytwasser gefällt; darum sollte man Baryumsuperoxydhydrat nicht mit reinem Wasser, sondern mit Barytlösung (1:100) auswaschen. Längere Zeit unter Wasser stehen gelassen findet eine allmählige Zersetzung des Baryumsuperoxydhydrats unter Sauerstoffentwicklung statt; ebenso verhält sich das krystallisirte Hydrat beim jahrelangen Aufbewahren in trockenem Zustand. Vf. erklärt diess durch das Zerfallen der entstehenden Verbindung BaH^2O^4. Letztere wird in mikroskopischen monoklinen Krystallen erhalten durch Einwirkung beider Hyperoxyde auf einander und durch Zusatz von Ammoniak zu einer Baryumsalz enthaltenden Wasserstoffhyperoxydlösung. Während der Krystallbildung entwickelt sich ziemlich lebhaft gewöhnlicher Sauerstoff. Beim Erwärmen der Flüssigkeiten erhält man die Verbindung gelb gefärbt; über 55° tritt schnelle Zersetzung derselben ein; auch bei Zimmertemperatur werden die Kryställchen bald gelb und undurchsichtig, ohne eine andere Zusammensetzung erkennen zu lassen; später entwickeln sie jedoch Sauerstoff und es hinterbleibt BaH^2O^3, das an der Luft allmählig unter Wasseraustritt in BaO^2 übergeht, welches noch eine röthliche Färbung, wohl von einer höheren Oxydationsstufe herrührend, zurückbehält.

Die dem BaH^2O^4 entsprechende Calciumverbindung scheint sich auf analoge Weise als gelbes Krystallpulver zu bilden, welches indess ebenso wie eine analoge Strontiumverbindung nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

Aus seinen Versuchen schliesst Vf., dass bei der Einwirkung von BaO^2 auf H^2O^2 zunächst die neue Verbindung BaH^2O^4 durch directe Addition entsteht. Ohne dass sich die empirische Zusammensetzung der Verbindung zunächst ändert, findet nun eine moleculare Umwandlung statt, kenntlich am Gelbwerden der Kryställchen; und als letzter Vorgang ist eine Zersetzung der Substanz nach der Gleichung $BaH^2O^4 = BaO^2 + H^2O + O$ zu betrachten, bei welchem Baryumhyperoxyd wieder regenerirt wird. Bei Ueberschuss an H^2O^2 finden diese Reactionen nebeneinander so lange statt bis das letzte Molekül H^2O^2 zersetzt ist.

Die Behauptung Schönbein's, dass das zu den Antozoniden gehörige BaO^2 sich gegen H^2O^2 indifferent verhalte, ist also unhaltbar. Die Existenz des röthlich gelben Körpers, welcher nicht rein erhalten werden konnte, welcher aber doch etwas mehr Sauerstoff enthielt als dem BaO^2 zukommt, wird durch Analoga bei andern Metallen, besonders bei Kalium, dessen Tetroxyd ebenfalls gelb ist,

Digitized by Google

sehr wahrscheinlich gemacht. Vf. drückt in diesem Sinne die Reihenfolge der Vorgänge, die seither für »katalytische« gehalten wurde, durch folgende Gleichungen aus: $BaO^2 + H^2O^2 = BaH^2O^4$; $BaH^2O^4 = BaO^3 + H^2O$; $BaO^3 + H^2O = BaO^2 + O + H^2O$.

In einer zweiten Abhandlung besprach Em. Schöne[1]) das Verhalten des H^2O^2 zu den Alkalien. Natriumhyperoxydhydrat $Na^2O^2 + 8H^2O$ wird erhalten beim Eindunsten der gemischten Lösungen von H^2O^2 und NaHO sowie bei Zusatz von absolutem Alkohol zu jener Flüssigkeit (neben Efflorescenzen von anderem Krystallhabitus). (Siehe auch Fairley, Jahresb. f. r. Ch. 1876, 6.) Die Verbindung zersetzt sich beim Aufbewahren und Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung. Jene Efflorescenzen sind keine homogene Substanz, enthalten aber mehr Sauerstoff als wenn in ihnen Na^2O^2 vorhanden wäre. Vf. discutirt hierauf das Verhalten des N^2O^2 zu Wasser, wobei wahrscheinlich unter Anderem die Verbindung $Na^2H^4O^6$ gebildet wird. Der klein krystallisirte Körper $Na^2H^4O^6 + 4H^2O$ entsteht beim Abdampfen der gemischten Lösungen der Dioxyde oder der Lösung von NaHO mit überschüssigem H^2O^2 im Vacuum. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Verwittern über Schwefelsäure treten 4 Mol. H^2O aus und es hinterbleibt die Verbindung $NaO^2H^4O^6$ etwas gelblich gefärbt.

Wasserstoffhyperoxyd und Kaliumhydroxyd gemischt bilden Kaliumdioxyd resp. $K^2H^4O^6$; beim Abdampfen im Vacuum hinterbleibt ein gelber amorpher Rückstand, der sich leicht unter Sauerstoffentwicklung entfärbt und höchst wahrscheinlich den Analysen nach ein Gemenge von Kaliumtetroxyd und einem Kalihydrat ist, nämlich $K^2O^4 + 4(KOH + H^2O)$. Krystallisirtes Kaliumdioxyd konnte bis jetzt nicht erhalten werden, wohl aber bei — 10° die Verbindung $K^2H^4O^6$, welche als weisse, zusammengebackene, sehr hygroscopische und zersetzliche Masse erhalten wurde.

Aus den erwähnten Untersuchungen folgert der Vf., dass die vermeintliche Katalyse beim Zusammentreffen des H^2O^2 mit Superoxyden der Alkalien darin begründet sei, dass zunächst die Verbindung $R^2O^4H^6$ oder $R^2O^2 . 2H^2O$ entstehe, hierauf in dieser eine innere Umwandlung zu Alkalitetroxyd erfolge, welches sich unter dem Einfluss des Wassers zu Alkalidioxyd reducirt. Diese Processe finden gleichzeitig neben einander statt, so lange sich noch H^2O^2 in der Flüssigkeit befindet.

An Schöne's Abhandlung knüpft E. Drechsel[2]) einige Bemerkungen, welche namentlich darauf hinausgehen, dass bei sämmtlichen von Schöne angegebenen Reactionsgleichungen, welche die

1) Ann. Ch. **193**, 241. 2) J. pr. Ch. **18**, 303.

Digitized by Google

Zersetzung der H^2O^2 durch Alkalien erläutern sollen, stets ein Superoxyd resp. Tetroxyd gebildet wird und also der Kreislauf nicht so lange fortgesetzt würde bis das letzte Mol. H^2O^2 zersetzt ist, sondern dass schliesslich 1 oder 2 Mol. H^2O^2 resp. R^2O^2 übrig bleiben müssten. Aus den Zersetzungsgleichungen ist ersichtlich, dass ein einziges Mol. K^2O^2 hinreicht, eine beliebig grosse Menge H^2O^2 allmählig zu zersetzen und da aus dem Glase stets Alkali durch das Wasser gelöst wird, so dürfte hierin der Grund zu suchen sein, warum sich auch ganz reines H^2O^2 in Glasgefässen nach und nach zersetzt.

Chlor. Zur Theorie des Deacon'schen Chlorprozesses lieferte C. Hensgen[1]) Beiträge, welche sich auf die Wirkung des wasserfreien $CuSO^4$ auf Luft und HCl beziehen. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen, ergeben aber, dass obiges Salz im Salzsäurestrom in $CuCl^2$ und H^2SO^4 übergeht, welches Gemisch Salzsäure liefert, die sich mit Sauerstoff sofort unter Bildung von Chlor und Wasser zersetzt.

Isambert[2]) bestimmte die Dissociationstension des sog. Chlorhydrats zwischen 0° und 145°. Die Substanz wurde in einen Glaskolben gebracht, welcher durch eine zweimal gebogene, als Manometer dienende Glasröhre geschlossen war. Letztere tauchte er in Quecksilber, welches durch eine Säule von Schwefelsäure geschützt war. Die Resultate führen zu einer Curve, welche derjenigen der Dissociation des Chlorsilberammoniaks sehr ähnlich ist.

Chlorwasserstoffgas und Metallsalze. C. Hensgen[3]), welcher schon früher[4]) die Reaction zwischen Chlorwasserstoffgas und Alkalisulfaten studirt hat, setzte seine Versuche mit anderen Sulfaten fort. Wasserfreies Eisenoxydulsulfat wird durch Chlorwasserstoffgas bei niederer Temperatur nicht verändert; beim Erhitzen tritt die gewöhnliche Zersetzung des Salzes in Fe^2O^3, SO^3 und SO^2 ein und die Salzsäure wirkt nur in secundärer Weise auf das entstehende Fe^2O^3. Eine concentrirte Lösung des Sulfats $FeSO^4 + 7H2O$ absorbirt viel HCl unter bedeutender Wärmeentwicklung und lieferte bei der unter Luftabschluss auszuführenden Concentration zwei verschiedene Krystallarten. In Form hellgrüner Nadeln wurde das Salz $Fe^2Cl^6 + 2H^2O$ und als tafelförmige Krystalle das Sulfat $FeSO^4 + 6H^2O$ erhalten.

Eine concentrirte Lösung von Kalium-Kupfersulfat $K^2Cu(SO^4)^2 + 6H^2O$ absorbirt gleichfalls HCl; es scheiden sich grüne Krystallnadeln ab, die beim Trocknen über Aetzkalk und Schwefelsäure in

1) Dingl. pol. J. **227**, 369.
2) Compt. rend. **86**, 481. Bull. soc. chim. **30**, 498.
3) Berl. Ber. **11**, 1775.
4) Berl. Ber. **11**, 1778.

Digitized by Google

eine aus K^2CuCl^4 bestehende braunrothe Masse übergehen. Die Krystalle sind daher wohl die Verbindung $K^2CuCl^4 + 2H^2O$.

Die Mutterlauge der Krystalle gab bei der Concentration braunrothe Kryställchen, welche wohl ein wasserärmeres Doppelchlorid darstellen.

Die Lösung von Kaliumeisenalaun $K^2Fe^2(SO^4)^4 + 24H^2O$ scheidet beim Einleiten von HCl ein gelbrothes Krystallpulver ab; die Flüssigkeit liefert beim Eindunsten über Schwefelsäure grössere Krystalle der Verbindung $K^4Fe^2Cl^{10} + 2H^2O$ oder $4KCl . Fe^2Cl^6 + 2H^2O$.

Ammonium-Eisenoxydulsulfat oxydirt sich beim Einleiten von HCl in seine Lösung bei Gegenwart geringer Luftmengen ausserordentlich rasch und bildet das Salz $(NH^4)^4Fe^2Cl^{10} + 2H^2O$. Es ist dem Vf. nicht gelungen diese Oxydation zu verhindern.

Aethylsulfate werden nach H. Köhler [1]) ebenfalls durch gasförmige Salzsäure und zwar bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur vollständig zersetzt. Wasserhaltiges Baryumäthylsulfat wird z. B. schon unter 80° durch Chlorwasserstoffgas vollständig zersetzt in freie Schwefelsäure, Baryumsulfat und Chloräthyl.

Die Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf trockene Metallsalze studirte J. W. Thomas [2]).

Ueber Quecksilber mit HCl-Gas zusammengebracht absorbirt trockenes Kaliumnitrat das Gas anfangs sehr rasch, bald jedoch bildet sich salpetersaures Quecksilber und Stickoxyd. Aehnlich verhalten sich Natrium und Ammonium-Nitrate. Oxalsaures Kalium, Natrium und Ammonium, Blei und Baryum absorbiren HCl mit Leichtigkeit, nicht aber oxalsaures Calcium. Neutrales weinsaures Natrium, Kalium, Ammonium und Seignettesalz wirken rasch, nicht jedoch die entsprechenden Blei- und Magnesiumsalze. Ferner absorbiren chromsaures Natrium, Kalium, Ammonium und Blei.

Ammoniak- und Kalium-Alaun, schwefelsaures Zink und schwefelsaures Magnesium absorbiren nur vermittelst ihres Krystallwassers, nicht aber im wasserfreien Zustande. Kalium-Ferrocyanid, krystallisirt oder wasserfrei, absorbirt schnell, Ferricyanid dagegen nicht.

Wird trockenes salzsaures Gas über Metallsalze geleitet, so finden ähnliche Zersetzungen statt. Verf. prüfte diese Wirkung bei einer grossen Anzahl von Salzen, welche meistens energisch zersetzt werden.

Zur bequemen Bereitung mancher Metallchloride auf trockenem Wege empfehlen C. W. Watts und C. A. Bell [3]) das Kohlenstofftetrachlorid. Das betreffende Oxyd wird in dem

1) Berl. Ber. **11**, 1929.
2) Ch. Soc. J. 1878, **8**, 367.
3) Ch. Soc. J. 1878, 442.

Digitized by Google

Dampfe des Chlorides erhitzt. Zinnchlorid, Titanchlorid, Manganchlorid wurden auf beschriebene Weise dargestellt.

Reduction der Chloride. Natriumamalgam bewirkt nach D. Tommasi [1]) in den verdünnten Lösungen der Chlorate des Kupfers, Blei's, Natriums und Bariums keine Reduction zu Chlorür; Zink und Schwefelsäure reducirt dagegen vollständig. Zink für sich allein wirkt nur theilweise und bei Kupferchlorat und Zink wächst die reducirte Menge mit Zunahme der Temperatur. Cadmium, Aluminium und Eisen wirken ähnlich. Quecksilberchlorat liess sich weder durch Natriumamalgam noch durch Zn, Sn, Al oder Cu reduciren.

Brom. Frank [2]) besprach eine neue Methode der Bromfabrikation, welche gestattet die Chlormagnesiumlaugen zu gewinnen. Es wird ein Colonnenapparat nach Art der Spirituscolonnen benutzt, bei welchem der Chlorstrom in die unterste Blase, die bromhaltige Lauge in die oberste tritt. Das unten entstehende Chlorbrom wird beim Aufsteigen entchlort.

Das Verhalten einiger Metalloxyde gegen Jod und Brom bei höherer Temperatur studirten C. F. Cross und S. Sugiurd [3]). Bei dieser Reaction entstehen Oxybromide und Oxyjodide.

Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure schreibt H. Hager [4]) vor, 100 Thle. Natriumhyposulfit, 50 Thle. Brom und 10 Theile Wasser gelinde zu erwärmen und das Gas in die obere Schicht von 140 Thln. Wasser zu leiten. Ausbeute 185—190 Thle. Säure von 1,204 spec. Gew.

Zur Bereitung von Bromwasserstoffsäure empfiehlt Schlickum [5]) die bekannte Methode mittelst Brom, Wasser und Schwefelwasserstoff.

Jod. Vorkommen. Das von manchen Chemikern angezweifelte Vorkommen des Jods im Meerwasser hat J. Köttstorfer [6]) im Wasser des adriatischen Meers neuerdings festgestellt.

Gewinnung des Jods in Glasgow (E. C. C. Stanford)[7]).

Wirkung auf Oxyde. C. F. Cross und S. Suguira [8]) untersuchten die Wirkung der Halogene auf verschiedene Oxyde bei höherer Temperatur. Bei der Reaction des Jods auf die Oxyde und Carbonate der Alkali-Erdmetalle bei Gegenwart von Sauerstoff entstehen Perjodate; für sich allein wird Jod von jenen Verbindungen nicht aufgenommen.

Jodige Säure etc. J. Ogier [9]) gibt an, dass die jodige

1) Berl. Ber. **11**, 345 aus Institutio lombardo [2] **10.**
2) Tagebl. d. Naturforsch-Vers. Cassel 1878, 143.
3) Ch. Soc. J., 1878, 405.
4) C.-Bl. 1878, 52, aus Pharm. Centralh. **18,** 361.
5) Ph. Z. Russl. **17,** 469.
6) Z. anal. Ch. **17,** 305.
7) Monit. sc. **8,** 81.
8) Berl. Ber. **11,** 1696.
9) Compt. rend. **86,** 722.

Säure leicht bei Einwirkung des electrischen Effluviums auf ein erhitztes Gemenge von Joddampf und Sauerstoff erhalten werde. Am unteren Theil des Apparats, wo Jod im Ueberschuss ist, bilde sich jodige Säure (Anhydrid), weiter oben entstehe eine citrongelbe Masse, welche nichts anderes als Unterjodsäure sei und ganz oben findet sich Jodsäure. Der ringförmige Raum der Röhre fand sich mit einer weissen Schicht bekleidet, welche Ueberjodsäure sei, wie durch die Analyse festgestellt wurde. Vf. vermuthet, dass diese Oxydationsstufe noch nicht die letzte wäre, doch fehle das Material zur näheren Untersuchung.

In Fortsetzung einer früheren Untersuchung [1]) sprach G. Johnson [2]) die Ansicht aus, dass das von ihm beschriebene Trijodid KJ^3 wahrscheinlich K^2J^6 sei; einen Beweis dafür bildet der in fast schwarzen Krystallen dargestellte Körper $AgK^3J^{12}.KJ + 5H^2O$.

Beim Eintragen von Jod in erhaltene Jodkaliumlösung und Zufügen von Bleiacetat wurden violettrothe grüngolden reflectirende Prismen von der Formel $Pb^8C^{36}H^{54}O^{36}K^6J^{17}$ erhalten.

Vf. [3]) hat ferner Ammonium-Trijodid durch Lösen von Jod in Jodammoniumlösung als recht beständige tafelförmige, dem Kaliumtrijodid ähnliche Krystalle erhalten. Dieselben sind kaum hygroscopisch. Spec. Gew. 3,749, Atomvolum 103,07 (theoretisch 106,4).

Sauerstoff. Dumas [4]) ging von der Ansicht aus, dass der Sauerstoff der Gruppe des Schwefels angehört und daher als isomorph mit demselben das gleiche Atomvolum habe und bezeichnete hiernach das spec. Gew. des flüssigen oder festen Sauerstoffs zu $\frac{16}{16}$, d. h. gleich der Dichte des Wassers.

R. Pictet [5]) bestätigte durch seine Versuche experimentell diese Berechnung. Das Volum von 45,467 gr. flüssigen Sauerstoffs betrug 46,25 ccm.

Pictet beobachtete den aus seinem Apparat austretenden, electrisch beleuchteten Strahl condensirten Sauerstoffs durch 2 Nicol'sche Prismen und constatirte, dass das reflectirte Licht sehr stark polarisirt war, wodurch die Gegenwart fester Staubtheile, höchst wahrscheinlich kleiner Kryställchen von condensirtem Sauerstoff in jenem Strahl bewiesen sei.

Die Verflüssigung des Sauerstoffs und Wasserstoffs und die Theorie der Gasverdichtung ist in physikalischer Hinsicht von R. Pictet [6]) in einer längeren Abhandlung besprochen worden, auf welche verwiesen werden muss.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 45; 1877, 51.
2) Ch. Soc. J. 1878, 183. Berl. Ber. **11**, 516.
3) Berl. Ber. **11**, 1268.
4) Compt. rend. **86**, 37.
5) ibid.
6) Ann. chim. phys. [5] **13**, 145. Gaz. ch. it. **8**, 137. Arch. sc. ph. nat. **61**, 16. Monit. scient. **8**, 243.

Digitized by Google

L. Cailletet[1]) gab eine nähere Beschreibung und Zeichnung seiner zur Gascompression angewandten Apparate.

Das den Gasverdichtungsexperimenten Cailletet's und Pictet's zu Grunde liegende Princip ist von A. Bouvet[2]) bereits im October 1877 veröffentlicht worden[3]). In dieser der franz. Akademie eingereichten Abhandlung gab Vf. an, dass rasche Ausdehnung der stark comprimirten Gase zu deren Verflüssigung oder Erstarren führen müsse.

Ozon. Die Bildung von Ozon beim Verbrennen eines Aetherluftgemisches in einer Glasflasche lässt sich nach R. Böttger[4]) leicht beim nachherigen Eingiessen von Jodcadmium-Stärkelösung beobachten. Alkohol erzeugt kein Ozon.

Die Stabilität des Ozons prüfte Berthelot[5]). Das Gas, welches anfänglich 2,2 Proc. Ozon enthielt, zeigte nach 24 Stunden 2,1; nach 5 Tagen 1,2; nach 14 Tagen 0,4; nach 51 Tagen nur noch eine Spur und nach 70 Tagen kein Ozon mehr. Die Zersetzung geschieht also um so rascher, je reicher das Gas an Ozon ist, und das Ozon besitzt demnach keine begrenzte Dissociationstension. Feuchtes Gas zeigte ähnliches Verhalten.

Berthelot[6]) fand, dass die Annahme, Ozon und salpetrige Säure könne gleichzeitig in der Luft vorhanden sein, unzulässig ist, mindestens wenn die Luft feucht ist, da salpetrige Säure durch Ozon rasch, durch Sauerstoff langsam zu Salpetersäure oxydirt werde.

Ozon wird von Oxalsäurelösung nach Jeremin[7]) reichlich aufgelöst und eine solche Lösung lässt sich beliebig lange aufbewahren. Gasförmiges Ozon soll sich bei Lichtzutritt besser conserviren als im Dunkeln. Als Material für Hähne, Stopfen etc. an Ozonapparaten wird ein Gemisch aus pulverisirtem Bimstein, Paraffin, Wachs und Colophonium empfohlen.

Ueber Beziehungen zwischen der Intensität der Ozonreaction in der Luft und der Windrichtung theilte L. Gülly[8]) einige in Rouen gemachte Beobachtungen mit.

G. Daremberg[9]) stellte Versuche mit dem Ozonpapier Jame's an unter Beobachtung der von Bérigny gegebenen Vorsichtsmassregeln und fand, dass unter Umständen von selbst wiederum Entfärbung bei fortgesetzter Exposition eintritt und dass in der Luft ein Stoff enthalten sei, welcher die Ozonreaction zerstöre. Es wird

1) Ann. chim. phys. **15**, 132.
2) Compt. rend. **87**, 1070.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 568.
4) Ph. Z. Russl. **17**, 490.
5) Compt. rend. **86**, 77. Ann. chim. phys. **14**, 361.
6) Ann. chim. phys. **14**, 367.
7) Berl. Ber. **11**, 988.
8) Compt. rend. **87**, 182.
9) Compt. rend. **86**, 1203.

Digitized by Google

weiter gefolgert, dass es völlig unnütz sei noch weiterhin ozonoscopische Prüfungen in der angegebenen Weise auszuführen. (S. d. früheren Jahresberichte über Ozonbestimmung. Ref.)

Albert Levy[1]) machte einige Bemerkungen zu vorerwähnter Abhandlung und G. Daremberg[2]) antwortete darauf.

Vergleichung der Methoden der Ozonbestimmung in atmosphärischer Luft. (Albert R. Leeds[3]).)

Sog. Ozonwasser von Lenz in Berlin wurde neuerdings von B. Emde und Dunin v. Wasowicz[4]) untersucht. Es enthielt keine Spur von Ozon, dagegen Chlor und Chlorwasserstoffsäure, aber keine unterchlorige Säure; das sog. Ozonwasser ist also nur ein stark verdünntes Chlorwasser.

Schwefel. Krystallisation. Aus einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium erhielt S. Barilari[5]) beim Verdunsten prismatischen Schwefel. In der citirten Quelle sind die verschiedenen bekannten Methoden, welche zur Erlangung der beiden Schwefelkrystallformen führen, zusammengestellt.

Valenz des Schwefels. Michael und Adair[6]) sprechen sich bei ihrer Arbeit über aromatische Sulfone gegen die Zweiwerthigkeit des Schwefels aus (s. org. Ch.). E. Noelting fand die Mehrwerthigkeit des Schwefels auch durch die Reaction des Sulfuryloxychlorürs SO^3HCl gegen Monobrombenzol bestätigt, da hier der Beweis geliefert ist, dass im Sulfurylchlorür sowohl das Chlor wie die Hydroxylgruppe direct am Schwefel angelagert sind, also der Schwefel 4 oder 6werthig sein muss.

Bestimmung. C. Fahlberg und M. W. Iles[7]) bestimmten den Schwefel in organischen Verbindungen durch Erhitzen desselben (0,1—05 gr.) mit Aetzkali (25—50 gr.) im Silbertiegel, nachheriger Oxydation der gelösten Schmelze mit Brom und Fällung mit Chlorbaryum. Auch freier Schwefel, sowie derjenige in Metallsulfiden können in gleicher Weise genau bestimmt werden. Flüchtige Schwefelverbindungen sollen zunächst ihren Schwefelgehalt in zugeschmolzenen Röhren bei 120° an concentrirte Kalilauge abgeben. Beleganalysen sind der Abhandlung beigefügt.

Eugen Obach[8]) prüfte das Verhalten einiger Metalle, besonders des Quecksilbers zu Schwefel, welcher in CS^2 gelöst war, und suchte aus der beim Schütteln resultirenden Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid und der Intensität der Braunfär-

1) Compt. rend. **86**, 1263.
2) Compt. rend. **86**, 1346.
3) Ch. News **38**, 235.
4) Arch. Ph. [3] **13**, 565.
5) Gaz. ch. it. **8**, 178.
6) Monit. sc. **8**, 598.
7) Berl. Ber. **11**, 1187.
8) J. pr. Ch. **18**, 258.

Digitized by Google

bung der Quecksilberoberfläche annähernde Schlüsse auf die Menge des vorhandenen Schwefels zu ziehen. Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction bildet etwa $\frac{1}{3000000}$ Mgr. (gleich der Empfindlichkeit der spectralanalytischen Nachweisung des Natriums), wobei die äusserst schwache gelbliche Färbung des Quecksilbers (1 cc. Metall) bei Vergleichung mit einer reinen Quecksilberfläche noch erkannt werden kann. Vf. stellte 10, verschiedene Concentration besitzende Schwefellösungen und die betreffenden Unterschiede hinsichtlich des Sulfid-Niederschlags und der Metallbräunung in einer Tabelle zusammen. Auch Kupfer, Silber und einige Lösungen wurden in Bezug auf ihr Verhalten zu Schwefellösung geprüft und gleiche Versuche mit Lösungen von Selen in CS^2 ausgeführt.

Schwefellauge und Salzsäure. Ueber die Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellaugen durch Salzsäure stelle G. Lunge[1]) die sich widersprechenden Ansichten von Schaffner einerseits und Mond und Stahlschmidt andererseits gegenüber und constatirte durch eigene Versuche, dass beim Einleiten von SO^2 in Schwefellauge (bis Bleipapier nicht mehr geschwärzt wird) und Zersetzen mit überschüssigen Salzsäure keine Gypsbildung, herrührend von zuvor entstandenem Trithionat eintritt, wohl aber dann, wenn ungenügende Menge von HCl angewandt oder die Lauge mit viel SO^2 im Ueberschuss einige Zeit in Berührung blieb. In beiden Fällen entsteht das trithionsaure Calcium durch die Einwirkung von SO^2 auf Calciumhyposulfit.

Schwefelwasserstoff. Als sehr bequeme Methode Schwefelwasserstoffgas in kleinen Mengen zu bereiten, empfahl Schlickum[2]) Paraffin mit gleichviel Schwefelblumen zu erhitzen. Es entwickle sich reichlich H^2S, beim Erkalten höre die Entwicklung von selbst auf.

Als Reagenz empfiehlt Josiah. P. Cooke jun.[3]) durch 1½—2 Atm. Druck gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, welches in Syphons aufbewahrt wird. Die Darstellung soll in Apparaten erfolgen, wie sie zur Sodawasserstofffabrikation dienen.

Schwefelwasserstoff und CO^2. H. Köhler[4]) liess gleiche Volumina von Schwefelwasserstoff und Kohlensäuregas durch ein mit Porzellanstücken gefülltes glühendes Glasrohr streichen und beobachtete starke Abscheidung von Schwefel, Bildung von Kohlenoxyd und Wasser. Der Prozess verlief wohl nach der Gleichung $CO^2 + H^2S = CO + H^2O + S$. Da jedoch Kohlenoxysulfid in der Hitze in CO und

1) Dingl. pol. **228**, 252. S. auch Berl. Ber. **11**, 521.
2) Ph. Z. Russl. **17**, 469.
3) Z. anal. Ch. **17**, 473.
4) Berl. Ber. **11**, 205.

Digitized by Google

S zerfällt, so liess sich nicht entscheiden, ob eine Bildung von Kohlenoxysulfid als Zwischenprozess stattgefunden hatte oder nicht.

Chlorschwefel. In analoger Weise wie bei seinen Versuchen über die Dissociation des Chlorhydrats (s. d.) prüfte Isambert [1]) das Verhalten der Chloride des Schwefels. Vf. schliesst aus den erhaltenen Resultaten, dass nur der Körper S^2Cl^2 eine definirte Verbindung sei und alle chlorreicheren Producte nur variable Lösungen von Chlor in Schwefelchlorür.

Schwefel und Brom. Schwefelblumen hinterliessen nach J. Hanney [2]) beim Auflösen in Brom 0,08 Proc. prismatischen Schwefel; Stangenschwefel löste sich völlig. Vf. bezweifelt die Existenz einer bestimmten Verbindung von Br und S, da die Siedepunkte der Mischungen sich continuirlich verändern lassen. Der Destillationsrückstand ist indessen nie ganz frei von Brom.

Die Mischung gleicher Atome Schwefel und Brom löst Arsen und lieferte bei — 18° schöne dunkelrothe Krystalle der Verbindung AsS^2Br^3.

Metallsulfide. Dissociation. Nach Ph. de Clermont und J. Frommel [3]) werden viele Metallsulfide beim Kochen unter Schwefelwasserstoffbildung theilweise zerlegt. Bedingung ist hierbei, dass die betreffenden Sulfide fähig sind unter den Versuchsbedingungen Hydrate zu bilden. Die Mengen des entwickelten H^2S wurden mit Jodlösung bestimmt. Es dissociiren sich FeS, NiS, CoS, Sb^2S^3, SnS^2, As^2S^3 und Ag^2S. Unzersetzt bleiben CuS, ZnS, HgS, CdS, Au^2S^3, PtS^2, MoS^2.

Das Verhalten des Arsensulfür's [4]) zeigte einige Eigenthümlichkeiten im Gang der Dissociation, so dass die Bildung eines Oxysulfürs als Zwischenproduct anzunehmen sei. Auf die Dissociation des Arsensulfürs üben die Anwesenheit einer der beiden Modificationen der arsenigen Säure eine verschieden beschleunigende Wirkung aus. Realgar scheint sich mit Wasser nicht zu dissociiren und das hypothetische Arsenpentasulfid verhält sich wie ein Gemenge aus Trisulfid und Schwefel.

Das Verhalten natürlicher Schwefelmetalle gegen Jod, Jodkalium und Citronensäure unterzog H. Carrington Bolton [5]) einer Untersuchung. Die feingepulverten Mineralien wurden in Proberöhren mit Jod etc. und Wasser überschichtet, nach einigen Stunden zum Sieden erhitzt.

Stibnit, Argentit, Galenit, Pyrit, Zinnober etc., werden schon in Kälte stark angegriffen, Molybdänglanz dagegen selbst nicht bei Siedehitze.

1) Compt. rend. **86**, 664. Bull. soc. chim. **30**, 499.
2) Berl. Ber. **11**, 1265, 2147.
3) Bull. soc. chim. **30**, 150.
4) Compt. rend. **87**, 330.
5) Ch. News **38**, 168.

Digitized by Google

Gemenge von Jodkalium und Citronensäure greift Stibnit, Argentit, Sphalerit, Chalcocit, Bonit und Ullmannit in der Kälte mit Entwicklung von Schwefelwasserstoff an, Bleiglanz giebt H^2S und krystallinische Flocken von Jodblei. Zinnober wird beim Kochen völlig zersetzt, ebenso Arsenopyrit. Pyrrholit, Chalcopyrit und Bournonit geben nur wenig H^2S in der Kälte, aber viel beim Sieden. Pyrit, Niccolit und Smaltit tiefern keinen H^2S. Auf Molybdänglanz ist die Mischung ohne Wirkung.

Pentathionsäure. Nichtexistenz derselben. W. Spring[1]) brachte eine umfangreiche Abhandlung, deren Tendenz es ist, nachzuweisen, dass die Pentathionsäure bis jetzt noch nicht existirt und dass die zu ihrer angeblichen Darstellung von Wackenroder und von Fordos und Gélis angewandten Methoden Tetrathionsäure liefern. Die Analysen des erstgenannten Chemikers sind auch in der That sehr ungenau und Fordos und Gélis geben selbst zu, dass ihr Pentathionat auch Tetrathionat enthalten habe. Kessler's Analyse eines vermeintlichen Penthathionats ergab ein auf ein Gemisch hinweisendes Resultat, ebenso die Analyse von Sobrero und Selmi. Spring führte die verschiedenen Darstellungsmethoden aus und constatirte, dass bei beiden Methoden nur Tetrathionsäure gebildet wird, die abweichenden Resultate der früheren Beobachter aber auf Ungenauigkeiten ihrer analytischen Methoden zurückzuführen sind. Weiterhin wurde die Beobachtung gemacht, dass beim Einleiten von SO^2 in Wasser, in welchem ausgewaschene Schwefelblumen suspendirt sind, Tetrathionsäure entsteht, welche nach dem Austreiben der schwefligen Säure durch Erwärmen (wobei der zuvor weiss gewordene Schwefel wieder gelb wurde) und Filtriren durch ihre Reactionen erkannt wurde. Bei der Bildung der Tetrathionsäure aus H^2S, SO^2 und H^2O dient der H^2S also nur als Quelle feinzertheilten Schwefels.

Schwefelsäure. Das spec. Gewicht fast reinen Schwefelsäurehydrats fand F. Kohlrausch[2]) kleiner als das einer etwa 97procentigen Säure und stellte daher genauere Versuche an, welche in der That ergaben, dass die seitherigen Tabellen in dieser Beziehung unrichtig sind. Eine Säure von 98 Gew. % H^2SO^4 hat z. B. (bei 18° Wasser von 4° = 1) das spec. Gew. 1,8386, eine von 99%: 1,8376 und eine von 100% 1,8342, während von 90 bis 98% das spec. Gew. steigt, ist bei 98% das Maximum erreicht.

G. Lunge[3]) bestimmte mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln

1) Bull. d l'Académie royale de Belgique. [2], **45**, 579.
2) Pogg. Ann. Erg. **8**, 675.
3) Berl. Ber. **11**, 370.

Digitized by Google

die Siedepunkte einer Reihe von Schwefelsäuren verschiedener Concentration. Als Siedepunkt wurde der Anfang des Siedens angenommen, bei welchem das Thermometer, dessen Quecksilbergefäss in der Säure eingetaucht war, sich mit der Quecksilbersäule eben völlig im durchsichtigen Dampf befand; die Temperatur blieb zu diesem Zeitpunkt 1/4 oder 1/2 Minute constant, erlitt aber nachher in Folge veränderter Concentration der Säure Abweichungen. Die Siedepunkte und Concentrationen von 26 Säuren (von 8,5 bis 95,3 Proc.) wurden in einer Tabelle zusammengestellt und auch eine recht regelmässig erscheinende Curve construirt, welche das Steigen des Siedepunkts mit der Concentration graphisch darstellt. In einer zweiten Tabelle sind noch eine Reihe von Siedepunkten angegeben, welche aus der Curve durch Interpolation entnommen wurden.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Brunnenwasser etc. führt Aug. Houzeau[1]) volumetrisch durch titrirte Chlorbariumlösung aus. Er benutzt einen Tropfenzähler statt der Bürette, fällt in der Kälte, lässt 3 Minuten stehen und filtrirt; diess wird so oft wiederholt bis ein weiterer Tropfen keine Trübung mehr gibt. Belege fehlen.

Gemischte Sulfate in Verbindung mit Schwefelsäure erhielt D. Étard[2]) in vielen Fällen bei Zusatz concentr. Schwefelsäure zu den gemischten conc. Salzlösungen und Erhitzen.

Erwähnt sind saure Sulfate von Chromoxyd mit Ni, Fe und Cu; von Eisenoxyd mit Ni und Mn; von Aluminium mit Fe und Ni. Diese Salze enthalten 1 oder mehrere Mol. H^2SO^4 und werden langsam von Wasser zersetzt, in welchem sie für sich unlöslich sind. In analoger Weise wurden auch saure Sulfate von Ni, Zn; Fe, Zn; Cu, Zn; Cu, Co; Fe, Co; Cu, Ni; Fe, Ni erhalten, welche auf 2 Mol. Doppelsalz 1 Mol. H^2SO^4 enthalten. Der rothe Niederschlag $CuFe(SO^4)^2 + 2H^2O$ verliert beim Erhitzen sein Wasser und wird violett ohne seine Krystallform zu ändern; rauchende Salpetersäure könne ihn selbst beim Kochen nicht oxydiren. Ferner wurde noch ein Cu, Mn und CuNi-Doppelsulfat mit 2 Mol. resp. 3 Mol. H^2O dargestellt. Einfache Sulfate liefern bei Behandlung ihrer Lösungen mit conc. H^2SO^4 krystallinische Niederschläge wasserarmer Sulfate; so werden erhalten $CoOSO^4 \cdot H^2O$ (roth), $NiSo^4 \cdot 2H^2O$ (hellgrün), $ZuSO^4 \cdot H^2O$ (weiss) und $CuSO^4 \cdot H^2O$ (hellblau), $FeSO^4 \cdot H^2O$ (schmutzigweiss). Beim Kochen mit Schwefelsäure bilden sich wasserfreie Salze: $CoSO^4$ (röthlich), $NiSO^4$ (citrongelb) und $CuSO^4$ (grauweisse Prismen).

Das Schwefelsäuresemichlorid von Williamson stell-

---

1) Compt. rend. **87**, 109. 2) Compt. rend. **87**, 602.

Digitized by Google

ten H. Beckurts und R. Otto[1]) mit käuflicher Pyroschwefelsäure (mit 38—39% SO^3) durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas und Destilliren dar, wobei die Ausbeute fast die theoretische war. Der Siedepunkt wurde zu 151,7—152,7° gefunden. Bei der Bildung des Sulfurylchlorids nach Behrend's Verfahren (durch Erhitzen der obigen Verbindung in zugeschmolzenen Röhren auf 170—180°) beobachteten die Vff., dass während der Operation in den Röhren grünes Gas (Chlor) neben SO^2 auftritt, die sich später wieder vereinigen. Diese Zwischenreaction veranlasste andere Bildungsgleichungen für das Sulfurchlorid aufzustellen, als es Behrend that, da das Auftreten jener Gase nicht auf einer Dissociation des Sulfurylchlorids beruhen kann.

Schwefelselenoxytetrachlorid. Michaelis hatte Schwefeloxytetrachloryd, $S^2O^3Cl^4$, sowohl aus Sulfurylchlorid und Schwefeltetrachlorid als auch aus Schwefelchlorid und rauchender Schwefelsäure erhalten und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass Rose's Körper von complicirter Zusammensetzung wohl nur unreines Schwefeloxytetrachlorid war.

Aus Selenchlorid und SO^3 erhielt Rose eine Verbindung $2(SCl^6 \cdot 5SO^3)5(SeCl^4 + SeO^2)$, deren Reinheit schon von Berzelius bezweifelt wurde. Friedr. Clausnizer[2]) stellte den Körper in reinem Zustand dar, indem er Sulfurylhydroxylchlorid (2 Mol.), dessen Siedepunkt zu 150—151° bei 726 mm Barom. gefunden wurde, auf Selentetrachlorid (1 Mol.) in der Wärme einwirken liess, bis zur vollständigen Lösung des letzteren. Beim Erkalten erstarrte die gelbe Flüssigkeit zu einem Krystallbrei weisser Nädelchen, deren Analyse die von Berzelius vermuthete Formel $SSeO^3Cl^4$ bestätigte. Das Schwefelselenoxytetrachlorid zerfliesst auch an feuchter Luft, schmilzt bei 165° und siedet bei 183°. Die Dampfdichte (nach Dumas' Methode) wurde zu 3,362 statt 10,426 gefunden; es findet somit eine Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung $2SSeO^3Cl^4 = 2SO^3 + Se^2Cl^2 + 3Cl^2$. (Eine Dampfdichtebestimmung des Selentetrachlorids ergab bei 218° die Zahl 3,922 statt 7,63, also findet hier ebenfalls Dissociation statt, wohl nach der Gleichung $2SeCl^4 = Se^2Cl^2 + 3Cl^2$.)

Schwefelselenoxytetrachlorid bildet sich ferner leicht beim Auf-[lö]sen von Selentetrachlorid in Pyroschwefelsäure in der Wärme und [kr]ystallisirt beim Erkalten aus. Auch durch Destillation von Selen-[te]trachlorid und Schwefelsäure (circa gleiche Volume) wurde die Ver-[bi]ndung erhalten, aber als wachsartige Masse. Pyrosulfurylchlorid [(1] Mol.) und Selentetrachlorid (1 Mol.) zusammen erwärmt gaben

[1]) Berl. Ber. 11, 2058. 2) Berl. Ber. 11, 2007, 2009.

Digitized by Google

ebenfalls Schwefelselenoxytetrachlorid, ferner bildet sich dieser Körper beim Erhitzen von Sulfurylchlorid und Selenoxychlorid im Einschmelzrohr auf 170—180°. Die Reaction ist folgende: $SO^2Cl^2 + SeOCl^2 = ClSO^2 —.— O —.— SeCl^3$.

Auch Sulfurylhydroxylchlorid und Selenoxychlorid oder Selenigsäureanhydrid geben denselben Körper.

Ferner untersuchte Friedr. Clausnizer[1]) die Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf die Chloride des Ti, Sb, Sn und Si. Bei tropfenweisem Zusatz von Sulphurylhydroxylchlorid zu Titanchlorid entstand eine gelbe, amorphe Masse, deren Analyse auf Schwefeltitanoxychlorid $ClSO^2 —.— OTiCl^3$ nahezu stimmende Zahlen ergab. Die Chloride des Antimons, sowie Zinn- und Siliciumtetrachlorid reagirten nicht auf Sulfurylhydroxylchlorid.

Sulfurylhydroxylbromid und Schwefeloxytetrabromid bemühte sich Friedrich Clausnizer[2]) vergeblich darzustellen. Beim Einleiten von trocknem HBr in auf 0° abgekühltes Schwefelsäure-Anhydrid verläuft der Prozess nach folgenden Gleichungen: $SO^3 + 2HBr = SO^2 + Br + H^2O$ und $SO^3 + H^2O = SO^4H^2$; auch etwas SO^2 wurde gebildet.

Als PBr^5 in H^2SO^4 gelöst und dann destillirt wurde, ging Brom über und als Rückstand blieb ein Gemisch von Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Schwefeloxytetrabromid entstand beim Zusammenbringen von S, Br und SO^3 in den richtigen Verhältnissen nicht, sondern die Zersetzung verlief nach der Gleichung $2SO^3 + SBr^4 = 3SO^2 + 2Br^2$.

Aus der ausführlichen Dissertation des Vf.'s[3]) mögen noch folgende Daten entnommen werden. Sulfurylhydroxylchlorid nach Michaelis' Methode dargestellt zeigte den Siedp. 150—151°. Selenflugstaub aus den Mannsfelder Hüttenwerken ergab an Ausbeute 240 gr. Selen per Kilo. Selenigsäure-Anhydrid wurde frei von beigemischtem Selen durch Auflösen von Selen in warmer Salpetersäure, Eindampfen und Erhitzen bis zur beginnenden Sublimation erhalten. Das spec. Gew. des Anhydrids wurde bei 15,3 zu 3,9538 gefunden; selenige Säure SeO^3H^2 zeigte 3,0066 spec. Gew. Selenoxychlorid destillirte constant bei 175—176° (nach Weber 220°; Michaelis 179,5°). Selentetrachlorid wirkt auf Essigsäure wesentlich anders als PCl^5, da Acetylchlorid gar nicht entstehen kann (dasselbe setzt sich mit Selenoxychlorid sofort um zu Essigsäure-Anhydrid und Selentetrachlorid). Wahrscheinlich findet nebeneinander sowohl Chlo-

1) Berl. Ber. 11, 2011.

2) Berl. Ber. 11, 2012. Ueber einige Schwefeloxychloride. Dissertat. Tübingen 1878.

3) Ueber einige Schwefeloxychloride. Friedr. Clausnitzer. Dissertat. Tübingen 1878.

Digitized by Google

rirung als auch Anhydridbildung statt und Selen wird auch als solches abgeschieden.

Amidonsulfosäure, $HOSO^2NH^2$, erhielt E. Berglund[1]) durch Zersetzung des basischen imidosulfosauren Baryums $N^2Ba^3(SO^3)^4$ oder des Mercuro-Baryumsalzes $HgN^2Ba^2(SO^3)^4$ durch verdünnte Schwefelsäure. Durch Zerlegung ihres Silbersalzes kann die Amidosulfonsäure am leichtesten isolirt werden. Sie bildet grosse, durchsichtige Krystalle und löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Mit Barytwasser bewirkt sie keine Fällung, mit $BaCl^2$ und Salzsäure zum Sieden erhitzt, scheidet sie langsam Baryumsulfat aus. Beim Erhitzen der Säure mit $BaCl^2$, $KClO^3$ und HCl wird sofort $BaSO^4$ gebildet. Durch diese Reactionen unterscheidet sich die neue Säure von der Imido- und anderen Stickstoffsulfonsäuren. Vf. beschrieb ferner folgende Salze: KSO^3NH^2; $NaSO^3NH^2$; $LiSO^3NH^2$; $NH^4SO^3NH^2$; $TeSO^3NH^2$; $AgSO^3NH^2$; $Ba(SO^3NH^2)^2$; $Sr(SO^3OH^2)^2 + 4H^2O$; $Cu(SO^3NH^2)^2 + 4H^2O$; $Pb(SO^3NH^2)^2 + H^2O$; $Ni(SO^3NH^2)^2 + 3H^2O$; $Co(SO^3NH^2)^2 + 3H^2O$; $Mn(SO^3NH^2)^1 + 3H^2O$; $Zn(SO^3NH^2)^2 + 4H^2O$; $Cd(SO^3NH^2)^2 + 5H^2O$ und $Cu(SO^3NH^2)^2 + 2H^2O$. Die meisten dieser Salze krystallisiren gut; die Salze des Mg, Al und U sind sehr leicht löslich; das Eisensalz zersetzt sich beim Eindampfen unter Abscheidung eines basischen Salzes.

Ein Ueberschwefelsäure-Anhydrid, S^2O^7, erhielt Berthelot[2]) bei der Einwirkung von electrischem Effluvium bei starker Spannung auf ein Gemenge von SO^2 und O zu gleichen Volumina. Vf. bediente sich seines Apparates mit concentrischen Röhren und erhielt nach 8—10stündiger Wirkung der electrischen Entladung Tröpfchen einer dicklichen Flüssigkeit, welche bei 0° zu durchsichtigen, dem Schwefelsäure-Anhydrid gleichenden Nadeln erstarrte. Die Zusammensetzung ergab sich aus der Menge des unverbunden zurückbleibenden Sauerstoffs und aus der Analyse. Nach etwa 14 Tagen zersetzte sich die Substanz und es entstand eine schneeartige Masse, vielleicht eine Verbindung von SO^3 mit S^2O^7. Die wässrige Lösung zersetzt sich sogleich; die Lösung der Verbindung in conc. Schwefelsäure ist etwas haltbarer, entwickelt aber langsam Sauerstoffgas. Das Anhydrid lässt sich unter geringem Druck bei 10° sublimiren, stärker erhitzt zerfällt es in SO^3 und O. An der Luft verbreitet die Verbindung dicke Nebel. Die Lösung des Ueberschwefelsäure-Anhydrids in conc. Schwefelsäure lässt sich ohne Zersetzung mit Wasser verdünnen und konnte mit Eisensulfat oder Jodkalium titrirt werden. Beim Erhitzen der Flüssigkeit oder Einbringen von Platinschwamm

---

1) Bull. soc. chim. **29**, 422 aus Lunds Universitets Arskrift **13**.

2) Compt. rend. **86**, 20, 71, 277. Ann. chim. phys. **14**, 345, 363. Bull. soc. chim. **29**, 341, 346, 348. J. pr. Ch. **17**, 48 im Auszug.

Digitized by Google

entweicht sofort Sauerstoffgas. SO^2 wird durch den Körper zu SO^3 oxydirt, in viel conc. H^2SO^4 gelöst bildet er mit SO^2 jedoch eine merkliche Menge Unterschwefelsäure. Barytwasser liefert mit der Verbindung Baryumsulfat, Sauerstoff und überschwefelsaures Baryum, welches in Wasser löslich sei, aber sich rasch zersetzt und nicht analysirt werden konnte.

Weiter erwähnt Berthelot, dass auch aus SO^3 und O unter dem Einfluss des electrischen Effluviums S^2O^7 entsteht, aber bei dieser Darstellung ebenso wie bei Anwendung von SO^2 muss immer übermässiger Sauerstoff angewandt werden, sonst bleibt die Reaction unvollständig. Vf. knüpft hieran einige Bemerkungen über die Gleichgewichtszustände, die bei derartigen Reactionen einzutreten pflegen [1]).

Das bei der Electrolyse der Schwefelsäure beobachtete Deficit an Sauerstoff wurde seither durch das Entstehen von H^2O^2 erklärt, Berthelot [2]) fand aber, dass die Reactionen dieses Körpers nicht zu beobachten sind, und glaubt, dass die entstehende sauerstoffreiche, oxydirend wirkende Substanz Ueberschwefelsäure sei.

Vf. reiht eine Betrachtung an über die Umwandlung des Ozons in H^2O^2, des letzteren in Ueberschwefelsäure und dieser in gewöhnlichen Sauerstoff und Schwefelsäure lauter Uebergänge bei welcher Energieverlust stattfindet, dessen Summe durch die 14,8 cal. repräsentirt wird, welche bei der Bildung des Ozons aus gewöhnlichem Sauerstoff absorbirt werden.

Boillot [3]) erinnert daran, dass er früher [4]) beobachtet habe, wie ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure einige Grade unter Null sich zu einer gelatinartigen Masse verdicke. Wahrscheinlich habe er damals die neu entdeckte Ueberschwefelsäure Berthelot's in Händen gehabt.

Selen. C. A. Cameron und E. W. Davy [5]) studirten die beim Erhitzen von selensaurem Ammonium eintretenden Reactionen. Aehnlich anderen Ammoniumsalzen giebt dasselbe schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung Ammoniak aus. Die trockne Substanz geht zuerst in saures selensaures Ammonium, sodann in Stickgas, Wasser, Selen und selenige Säure über: $4(NH^4)^2SeO^4 = 4(NH^4HSeO^4) + 4NH^3$ und $4(NH^4HSeO^4) = Se + 3SeO^2 + 10H^2O + N^4$.

Von Selenzink und Selencadmium bestimmte J. Margottet [1]) Krystallform und Dichte.

Tellur. Gediegen Tellur und Sylvanit (Au^2Te^3) von Colorado wurde von E. P. Jennings [6]) analysirt.

1) Bull. soc. chim. **29**, 348. Ann. chim. phys. **14**, 354.
2) Compt. rend. **86**, 123.
3) Monit. universel du 10 avril 1876.
4) Berl. Ber. **11**, 1834. Ch. News **38**, 133.
5) Groth Z. **2**, 106.
6) C.Bl. 1878, 135; Oestr. Zeitschr. f. Hütt. **26**, 5.

Digitized by Google

Von Tellurzink, Tellurcadmium bestimmte J. Margottet[1]) Krystallform und Dichte.

Genth[2]) analysirte gediegen Tellur, Coloradoit (Tellurquecksilber), Calaverit (Gold-Silber-Tellur), Tellurit (TeO^2), Magnolit (Hg^2TeO^4), Ferrotellurit ($FeTeO^3$?).

Ueber Tellurerze aus Siebenbürgen. (A. Schrauf[3]).)

Stickstoff. Verdichtung. Cailletet[4]) beschrieb einen Versuch, wobei atmosphärische Luft in der Glasröhre seines Apparats bei einer Kühlung des oberen Röhrentheils durch flüssiges Stickoxydul und einem Druck von 200 Atmosphären flüssige Streifen erkennen liess, welche in der Röhre herabflossen; bei 310 Atmosphären Druck und rascher Wegnahme der Kühlvorrichtung erschien die Oberfläche des Quecksilbers bereift, ohne Zweifel von gefrorner Luft.

H. Sainte-Claire Deville[5]) beschrieb den zu obigen Versuchen angewandten Apparat.

Fr. Donny[6]) verwies auf seine im Jahre 1843 und 1845 ausgeführten Verflüssigungsversuche von Gasen, wobei er sich eines Apparats bedient habe, welchem der von Cailletet angewandte vollkommen gleiche. Da er öfter Luft auf über 500 Atmosphären comprimirte, so sei es wahrscheinlich, dass er sie mehr als einmal, ohne es zu wissen, verflüssigt habe. Einen einfachen Pumpapparat, welcher zu solchen Versuchen dienen sollte, aber niemals fertig hergestellt worden ist, beschreibt Vf. und gibt eine Zeichnung dazu.

Perkin[7]) soll bereits im Jahre 1823 Luft und andere Gase unter einem Druck von 1100 Atm. flüssig gemacht haben.

Die Ueberführung des atmosphärischen Stickstoffs in Cyanverbindungen führt J. Blair[8]) derart aus, dass er zunächst Luft über glühende Coaks streichen lässt; alsdann wird das CO durch Eisenerz (Oxyd) zu Kohlensäure verbrannt, wobei Eisenschwamm erzeugt wird. Die Kohlensäure lässt man nun von Kalkmilch absorbiren und sammelt den Stickstoff in Gasometern. Von hier aus soll er über mit Kohle gemischte, geschmolzene Pottasche geleitet werden, wobei Cyankalium gebildet werde. Das verflüchtigte Salz wird in einer Kammer condensirt und die nicht verdichteten Gase in saure Eisenlösung geleitet, woselbst sie noch Berlinerblau fällen.

Bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer

1) Groth Z. **2**, 106.
2) Dingl. pol. J. **227**, 98. Groth Z. **2**, 1.
3) Groth Z. **2**, 209.
4) Compt. rend. **86**, 97.
5) ibid. **86**, 98.
6) Bull. acad. belg. [2], **45**, 87.
7) Berl. Ber. **11**, 808. Thompson's Annals of Philosophy, 1823. **6.** New Series, 66.
8) Dingl. pol. J. **230**, 93 aus Scientific American. 1878, **39**, 21.

Digitized by Google

Substanzen, welche wie Hornabfälle etc. schwer zu zerkleinern sind, empfahl E. A. Grete [1]) concentrirte Schwefelsäure unter Zuhülfenahme von Wärme zu benutzen. Ueberschüssige Säure wird durch Natronkalk leicht gebunden, wodurch die Masse trocken wird.

Ammoniak. Das Vorkommen des Ammoniaks im Meerwasser und in den Salzlagern besprach L. Dieulafait [2]). Beim Eintrocknen der Gewässer bildet sich aus der zu Boden fallenden Vegetation und dem Bodengestein ein schwarzer Schlamm, welcher sehr reich an Ammoniumsalzen ist. Die Gypslager enthalten ebenfalls viel Ammoniumsalze und ist diess ein Beweis, dass die Salzablagerungen aller Epochen rein sedimentären Ursprungs sind. Beim Brennen des Gypses ist auch in der That Ammoniakentwicklung wahrzunehmen. Vf. kommt weiterhin zu dem Schluss, dass alle rein salzigen Mineralquellen abnorme Mengen an Ammoniumsalzen enthalten müssen, da ihr Salzgehalt aus den salzführenden Schichten der Trias und der Tertiärformation stammen.

Das im Wasser vorhandene Ammoniak destillirt nach E. Brücke [3]) zuerst über und das zuletzt destillirende Wasser ist dann frei von NH^3. Indess können anwesende organische Stoffe stets neues Ammoniak während der Destillation liefern, wie durch Versuche mit Eiweiss nachgewiesen wurde.

Eine Tabelle über den Gehalt wässriger Ammoniaklösung und deren spec. Gewicht ist von O. Wachsmuth [4]) aufgestellt worden. Die Tabelle reicht von 0,870 spec. Gew. bis 0,990 bei 12° C.

Die vielfach in käuflicher Ammoniakflüssigkeit vorkommenden empyreumatischen Stoffe sind nach Ed. Donath [5]) ausser durch die röthliche Färbung bei Säurezusatz auch und zwar noch besser durch die Entfärbung zugefügter Chamäleonlösung zu der mit verd. Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit zu erkennen; reines Ammoniumsulfat darf Permanganat nicht entfärben. Vergleichende Versuche liessen ersehen, dass die röthliche Färbung beim Neutralisiren des Ammoniaks nicht von Anilin oder Toluidin herrühren; wahrscheinlicher dürften Basen der Leukolinreihe die Ursache sein.

Verbrennung des Sauerstoffs in Ammoniakgas, ein bekannter Vorlesungsversuch. N. T. Lupton [6]).

Zur Bestimmung des Ammoniaks mit dem Azotometer brachte M. König [7]) einige Modificationen des Apparates in Vor-

1) Berl. Ber. **11**, 1558.
2) Compt. rend. **86**, 1470. Ann. chim. **14**, 374.
3) Z. anal. Ch. **17**, 345.
4) Z. anal. Ch. **17**, 350.
5) Dingl. pol. J. **229**, 351.
6) Ch. News **38**, 227.
7) Wien. Sitzungsber. II, **76**, 448. C.Bl. 1878, 440.

Digitized by Google

schlag, welche die Anwendung von Wärme gestatten. Enthält die zu untersuchende Substanz ausser Ammoniak noch solche Stoffe, welche bei der Berührung mit unterbromiger Säure ebenfalls Stickstoff oder Sauerstoff entwickeln würden, so ist ein anderer Apparat anzuwenden, bei welchem das Ammoniak zuvor in einem besonderen Gefäss durch Alkali entbunden wird, ehe es in das unterbromigsaures Natrium enthaltende Kölbchen gelangt.

Ammoniak-Bestimmung in Pflanzensäften. E. Schulze[1]) vermeidet den Fehler, welchen bei Ammoniakbestimmungen die unter Ammoniakentbindung stattfindende Zersetzung stickstoffhaltiger Stoffe verursacht, dadurch, dass er die Eiweissstoffe ausfällt, Asparagin und Glutamin aber für sich bestimmt.

W. Foster[2]) bestätigt die von Dietrich (Z. anal. Ch. **5**, 40) gemachte Beobachtung, dass nämlich beim Knop-Wolf'schen Verfahren zur Bestimmung des Ammoniaks mit alkalischer Hypobromidlösung stets zu niedrige Resultate erhalten werden.

Aus Oxamid entwickele unterbromigsaures Natrium nur drei Viertel des Gesammtstickstoffs.

Stickoxydul. Die Anwendung und Unschädlichkeit des Stickoxyduls als Anästheticum besprach P. Bert[3]) in empfehlender Weise.

Die Bildung von Stickstoffoxyden bei Verbrennung von Wasserstoff oder Leuchtgas in der Luft, welche von verschiedenen Chemikern behauptet wurde, findet nach L. T. Wright[4]) bei ammoniakfreien Gasen und ebensolcher Luft nicht statt.

R. Warrington[5]) berichtete über Versuche bezüglich der Nitratbildung im Boden und beweist, dass die Nitrification aus einer Flüssigkeit in eine andere übertragen werden kann, wie schon Schlösing und Müntz fanden; dass die Nitratbildung von besonderen Mycodermen verursacht wird, erscheint somit als höchst wahrscheinlich. Die Nitratbildung findet im Dunkeln reichlicher statt wie im Licht.

Ueber Salze des Stickoxyds berichtete A. E. Menke[6]).

Beim Schmelzen von Eisenfeilspähnen mit Salpetersaurem Natrium in einem eisernen Tiegel, Auskochen der Masse mit Wasser, Abscheiden des Eisenoxyds durch Filtration, und Abdampfen erhielt Vf. nadelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $NaNO + 3H^2O$. Um die bestmöglichste Ausbeute zu erhalten, muss die geschmolzene Masse mindestens eine Stunde lang nach beendigter Deflagration in Roth-

1) Z. anal. Ch. **17**, 171.
2) Ch. Soc. J. 1878, 470.
3) Compt. rend. **87**, 728.
4) Berl. Ber. **11**, 2146.
5) Ann. chim. phys. [5] **14**, 562. Mon. scient. **8**, 101, 103.
6) Ch. Soc. J. 1878, 401.

Digitized by Google

glühhitze erhalten werden. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, aber ganz unlöslich in Aether und Alkohol. Die wässrige Lösung ist schwach alkalisch und gibt folgende Reactionen:

Mit Salzen des Mn, Mg, Zn, Ba, Ca und Sr weisse, in Essigsäure lösliche Niederschläge; mit Salzen des Bi, Al, Pb, Sn und Cer weisse, in Essigsäure unlösliche Niederschläge.

Mit schwefelsaurem Kupfer, einen türkisblauen, in Essigsäure löslichen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid einen weissen, bald gelb und dann braunroth werdenden Niederschlag, welcher sich theilweise in Essigsäure, mit Zurücklassung eines weissen Rückstandes löst. Durch Quecksilberoxydulsalze wird NaNO schwarz gefällt, anscheinend unter Bildung von metallischem Quecksilber und einem gelblichweissen, suspendirt bleibenden Niederschlag, welcher in Essigsäure unlöslich ist.

Mit Kobaltnitrat liefert Hyponitrit einen rothen löslichen, mit Nickel einen grünlichweissen löslichen, mit Eisenoxydulsalzen einen olivengrünen, mit Essigsäure gelb werdenden, mit Eisenoxydlösung einen gelben, löslichen Niederschlag. Goldchlorid wird reducirt, Platinchlorid gibt einen röthlichweissen Niederschlag.

Ueber die Einwirkung des Nitrosylsilbers auf Chlorammonium (wobei AgCl und vermuthlich Ammoniumhyponitrit entsteht), salzsaures Methylamin, Anilin etc. machte W. Zorn [1]) eine vorläufige Mittheilung.

Constitution der Oxyverbindungen des Stickstoffs. W. Spring und E. Durand [2]) besprachen ausführlich die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über die Constitution der Oxyverbindungen des Stickstoffs, speciell in Bezug auf die aus den Arbeiten Vict. Meyer's [2]) über dieses Thema zu ziehenden Schlüsse. Weiterhin stellten die Vff. Versuche an, um zu entscheiden, ob die NO^2-Gruppe in der Salpetersäure mit derjenigen der salpetrigen Säure identisch oder isomer constituirt ist. Aus der Darstellungsweise des Stickstoffchlorürs ClNO mit PCl^3 oder PCl^5 etc. folgt, dass es $Cl \cdot N{=}O$ ist und zwar das Chlorür der salpetrigen Säure, welche demnach $HO_N{=}O$ sein muss. Vom Chlorid der Salpetersäure $ClNO^2$ lässt sich kein Schluss auf die Gruppe NO^2 ziehen. Die Vff. versuchten nun in $AgO_N{=}O$ das Silber durch Chlor zu ersetzen, aber es trat kein Sauerstoff aus, dagegen entwickelten sich braune Dämpfe, welche in Wasser absorbirt wurden, welches alsdann Reaction auf HCl, Salpetersäure und auf salpetrige Säure zeigte. Es war Cl_NO^2 entstanden, welches wahrscheinlich noch weiterhin auf $AgNO^2$ wirkte unter Bildung von AgCl und N^2O^4. Da also Salpetersäure und $ClNO^2$ entstand, so ist hierdurch bewiesen, dass die NO^2-Gruppe der

1) Berl. Ber. **11**, 2217. 2) Bull. acad. belg. [2], **46**, 49.

Digitized by Google

HNO^3 und der HNO^2 identisch und deren Formeln HO_O_N=O und HO_N=O sind. Die Structur von N^2O^4 ist dann O=N_O_O_N=O. Darnach wird es verständlich, dass N^2O^4 mit Kohlenwasserstoffen der Aethylreihe keine Nitroverbindungen bildet, sondern »Dinitroxyde«.

Nach Aug. Laubenheimer[1]) lässt sich in Orthodinitroverbindungen, z. B. in Dinitrochlorbenzol, die eine Nitrogruppe mittelst Ammoniak durch NH^2 ersetzen. Wenn der Nitrogruppe die Formel $-N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ zukommt, so wäre zu erwarten, dass durch NH^3 neben Nitrochloranilin das Ammoniumsalz einer Säure $H_N\langle{}^{O}_{O}\rangle$ entstehe, welche mit der salpetrigen Säure H_O_N=O isomer wäre. Vf. suchte nun Salze dieser Säure darzustellen, erhielt aber bei Zusatz von Silbernitrat ein dem Silbernitrit gleichendes Salz, und die Krystallform des Cadmium-Kaliumdoppelsalzes erwies sich als identisch mit derjenigen des betreffenden Nitrits. Bei jener Reaction der Dinitroverbindungen entsteht also ein salpetrigsaures Salz unter theilweiser Aenderung der Atombindung.

Als Reagenz auf salpetrige Säure hatte Peter Griess früher[2]) die Lösung von Diamidobenzoësäure (1:3:5) empfohlen, welche durch die geringste Spur salpetriger Säure gelb gefärbt wird. Neuerdings[3]) schlägt er vor, das leichter zu habende Metadiamidobenzol in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst zu verwenden. Mit diesem Reagenz kann die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure in der gleichen Weise wie mit Diamidobenzoësäure ausgeführt werden. Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht auf das neue Reagenz ein, ebensowenig andere oxydirende Substanzen, wie z. B. Eisenoxydsalze, welche Jodkaliumkleister bläuen. Die bei der Anwendung von Diamidobenzol als Reagenz eintretende Gelbfärbung beruht auf der Bildung von Triamidoazobenzol.

C. Preusse und Ferd. Tiemann[4]) haben die Anwendbarkeit des Metadiamidobenzols zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure bei Wasseranalysen geprüft und geben die einzuhaltenden Vorsichtsmassregeln speciell an, welche hauptsächlich darin bestehen, dass man die Beobachtungen gleichzeitig mit einer titrirten Lösung eines Nitrits ausführt, um die Beobachtung der eintretenden Färbungen 20—25 Minuten lang fortzusetzen, da ein gleichmässiges Stärkerwerden der Farbintensität stattfindet. Das Wasser muss farblos sein, oder durch Zusatz von Soda und Natronlauge oder Alaun entfärbt werden. Bei schwach gelblichem Wasser lässt sich

1) Berl. Ber. **11**, 303.
2) Ann. Ch. Ph. **154**, 333.
3) Berl. Ber. **11**, 624.
4) Berl. Ber. **11**, 627.

Digitized by Google

die colorimetrische Prüfung mit Jodzinkstärke noch gut ausführen, mit dem neuen Reagenz nicht ebenso gut. Die Genauigkeit beider Methoden dürfte etwa dieselbe sein; die Haltbarkeit der Diamidobenzollösung ist aber weit grösser.

Die Verf. besprachen fernerhin die von verschiedenen Seiten über die Bestimmung der salpetrigen Säure gemachten Vorschläge und Einwendungen. Sie bestätigen Kämmerer gegenüber die Zulässigkeit des Fresenius'schen Verfahrens (Destilliren mit Essigsäure) bei reinen Nitritlösungen, beobachteten aber bei verunreinigten Flüssigkeiten eine geringe Zersetzung der vorhandenen salpetrigen Säure während der Destillation und empfehlen daher, mit Metadiamidobenzol die entfärbbaren Wasser zu prüfen, bei solchem Wasser, dessen Farbe durch die angegebenen Füllungsmittel nicht entfernt werden kann, aber die Jodzinkstärkelösung zur directen Bestimmung zu verwenden, nachdem die Abwesenheit von Eisenverbindungen zuvor festgestellt ist.

Bestimmung von Stickstoffsäuren. G. Lunge[1]) wies nach, dass die von ihm empfohlene Methode der Bestimmung der Salpetersäure mit saurer Eisenvitriollösung und Permanganat, mindestens ebenso genaue Resultate liefert, aber weit rascher und leichter auszuführen ist als die Eder'sche Reductionsmethode zu Ammoniak.

Zur Bestimmung der Stickstoffsäuren in nitroser Schwefelsäure gaben John Watts und Davis ein Verfahren an, durch Schütteln der Nitrose mit Quecksilber, welches sich in einem in der Quecksilberwanne umgekehrten Messcylinder befindet, die Stickstoffsäuren zu zersetzen und aus dem Volumen des frei werdenden Stickoxydgases die Salpetersäure oder salpetrige Säure zu berechnen. Massgebende Controlbestimmungen über die Genauigkeit dieser Methode waren indess nicht publicirt worden. G. Lunge erklärte diese Methode nach Ausführung zahlreicher Bestimmungen als eine genaue und erleichterte das Verfahren durch einen einfachen, der Bunte-schen Gasbürette ähnlichen Apparat, welcher die Anwendung einer Quecksilberwanne unnöthig macht. Der in der citirten Quelle abgebildete Apparat, Nitrometer genannt, besteht aus zwei beiderseits offenen, senkrecht befestigten Röhren, welche unten durch einen langen Kautschukschlauch communiciren. Die eine Röhre ist graduirt und endigt oben in einen durch einen mehrfach durchgebohrten Glashahn abzuschliessenden Trichter. Der Apparat wird bis zur Höhe des Hahns mit Quecksilber gefüllt und dann der Hahn geschlossen. Die zu prüfende Säure wird nun in den Trichter gegossen und durch

1) Berl. Ber. 11, 434. Dingl. pol. J. 228, 447.

Digitized by Google

Senken des communicirenden Rohrs und Oeffnen des Hahns in die Messröhre eingesaugt. Man lässt noch zweimal concentrirte reine Schwefelsäure nachfliessen, um den Trichter abzuspülen, vermeidet aber das Eindringen von Luftblasen. Dann wird nach Schluss des Hahns 1—2 Minuten lang geschüttelt, wobei sich das Stickoxyd entwickelt und später nach Gleichstellung des Quecksilberniveau's in beiden Röhren das Gasvolum abgelesen. Näheres über die Ausführung des Versuchs s. in der citirten Quelle. Controlbestimmungen ergaben, dass sowohl salpetrige Säure wie Salpetersäure oder salpetersaure Salze mit gleicher Sicherheit bestimmt werden können, auch wenn reducirende Stoffe, wie arsenige Säure oder organische Substanzen zugegen sind.

Ferd. Hurter[1]) besprach die Funktionen des Gloverthurmes insbesondere hinsichtlich der Einwendungen Lunge's[2]) gegen eine frühere Arbeit Vorster's[3]). Im Anschluss machte H. einige nichts wesentlich Neues bietende Bemerkungen über die Bestimmung der salpetrigen Säure. G. Lunge[4]) bestritt Hurter's Behauptungen und es entspann sich eine längere Discussion.

Salpetrigsäuregas. Im Gegensatz zu Otto N. Witt's[5]) Angabe, dass die durch Einwirkung von arseniger Säure oder Stärke auf Salpetersäure entstehenden Dämpfe der Hauptsache nach aus N^2O^4 bestünden, fand G. Lunge[6]) als Bestätigung seiner früheren Beobachtung, dass das entweichende Gas fast ausschliesslich aus N^2O^3 besteht. Die Versuche, bei welchen sowohl die Chamaeleon- und Eisentitrirung, wie die Bestimmung in Lunge's Nitrometer zur Anwendung kamen, ergaben die Abwesenheit höherer Oxydationsstufen als N^2O^3. Da der Einwand gemacht werden könne, dass auch N^2O^4 bei der Absorption durch Schwefelsäure von 1,75 sp. Gew. sich so verändere, dass nur Nitrosulfonsäure entstünde (wobei freilich Sauerstoff frei werden müsste), so prüfte Vf. zur Controle das durch Erhitzen von Bleinitrat entstehende Gas, welches fast genau die Zusammensetzung N^2O^4 ergab. Die Ansicht, dass das durch Kälte condensirte N^2O^3 über 0° in eine Mischung gleicher Volumina NO und NO^2 zerfalle, steht damit im Widerspruch, dass das aus Stärke und Salpetersäure erzeugte Gas die einheitliche Verbindung N^2O^3 darstellt, während von einem Gemenge jener Art beim Einleiten in concentrirte Schwefelsäure nur das NO^2 absorbirt würde, während Stickoxyd beinahe unlöslich in Schwefelsäure ist. Auch der Umstand, dass in den normal arbeitenden Bleikammern der stets im Ueber-

1) Dingl. pol. J. **227**, 465, 563. **228**, 545, 553.
2) Dingl. pol. J. **225**, 474, 570; **226**, 648.
3) Dingl. pol. J. **213**, 411, 506.
4) Dingl. pol. J. **228**, 70, 152, 548, 553.
5) Berl. Ber. **11**, 1229.
6) Berl. Ber. **11**, 1641.

Digitized by Google

schuss vorhandene Sauerstoff das Stickoxyd zu NO^2 oxydiren müsste, welche dann von der Schwefelsäure im Gay-Lussac-Thurm aufgenommen und Nitrosulfonsäure und Salpetersäure bilden müsste, was nicht der Fall ist, spricht für die Existenz des Salpetrigsäure-Anhydrid in gasförmigem Zustand.

Ferner prüfte Verf., unter welchen Bedingungen durch Einwirkung von Stärke und arseniger Säure auf Salpetersäure sich vorzugsweise N^2O^3 bildet. Bei verdünnter Säure und arseniger Säure wird viel NO gebildet; Säure von 1,30 gab vorwiegend N^2O^3 und etwas NO; solche von 1,35 fast nur N^2O^3, und Salpetersäure von 1,40 gab ein Gemenge von 100 Mol. N^2O^3 auf 126 N^2O^4; Säure von 1,50 auf 100 N^2O^3 : 903 N^2O^4. Bei Anwendung von Stärke und Säure von 1,33 nur wenig NO und reines N^2O^3; S. von 1,40 auf 100 N^2O^3: 25 N^2O^4 und S. von 1,50 spec. Gew. auf 100 N^2O^3 : 60 N^2O^4.

Die Frage, ob das als N^2O^3 angesehene Gas in der That jener Körper oder ein Gemenge von NO und NO^2 resp. N^2O^4 ist, beabsichtigt Vf. eingehender zu studiren.

Nitrosulfonsäure. Nach Girard und Pabst [1]) können die sog. Bleikammerkrystalle ausser aus N^2O^3 und SO^4H^2, oder SO^2 und NO^3H auch beim Verbrennen eines Gemisches aus 1 Thl. Schwefel und 2—3 Thln. Salpeter an schwach feuchter Luft erhalten werden.

Werden Bleikammerkrystalle zu der Lösung von Fluoresceïn oder Alizarin in Schwefelsäure gebracht, so lässt sich nach einigen Tagen durch Wasserzusatz Nitrosofluoresceïn resp. Nitroalizarin ausfällen.

Bei der Einwirkung von 2 Thln. Nitrosylschwefelsäure auf 3 Theile essigsaures oder salzsaures Anilin unter Abkühlung erhält man Amidoazobenzol und dessen Amidoderivate (Chrysoïdin). 5 Thle. Naphtylamin liefern mit 2 Thln. Nitrosylschwefelsäure sehr leicht Amidoazonaphtalin.

Nitrosylchlorür erhielten die Verf. in beliebiger Menge durch Destillation gleicher Theile Bleikammerkrystalle und Kochsalz bei 85°. Das Chlorür NOCl wird in einer durch Kältemischung abgekühlten Vorlage gesammelt. Bromnatrium statt NaCl liefert bei gleicher Behandlung ein unbeständiges Nitrosylbromür, welches bei 19° zu kochen scheint. Kaliumnitrat gab Untersalpetersäure, welche der analogen Bildungsweise wegen als Nitrosylnitrat NO^2-O-NO betrachtet werden muss.

In abgekühltes Anilin eingeleitetes gasförmiges Nitrosylchlorür gibt direct Amidoazobenzol.

1) Bull. soc. chim. **30**, 531.

Digitized by Google

Salpetersäure. Der Schmelzpunkt des Salpetersäurehydrats HNO^3 liegt nach Berthelot[1]) bei — 47° des Luftthermometers, doch ist die gefundene Temperatur wahrscheinlich etwas zu niedrig.

Nitratbildung. Robert Warington[2]) wiederholte und bestätigte Schlösing' und Müntz' Beobachtung über Salpeterbildung durch Mycodermen. Er fand, dass Dunkelheit zur Vegetation dieser Organismen unbedingt erforderlich ist.

Auch F. H. Storer[3]) machte Mittheilungen über Salpeterbildung. Die Resultate bestätigen ebenfalls die Schlösing'-Müntzsche Theorie.

Th. Schlösing und A. Müntz[4]) haben neue Versuche ausgeführt, welche ihre früheren Beobachtungen über die Aufhebung der Nitrification durch Chloroform bestätigen. Auch Erhitzen der vegetationsfähigen Erde (végétale) auf 100° während einer Stunde nahm ihr die Fähigkeit, Nitrat zu erzeugen. Erhitzt gewesene oder mit Chloroform behandelt gewesene Erde ist indess noch im Stande, Sauerstoff aufzunehmen, aber diese Art von Verbrennung liefert den Stickstoff nur als Ammoniak. Durch Einsäen einer Spur nitrificirenden Stoffs kann solcher Erde ihre frühere Fähigkeit wieder gegeben werden.

Zur Erkennung von zugefügter Salpetersäure in Citronensaft empfiehlt Francesco Dotto Scribani[5]), mit oxydfreiem Eisenchlorür zu erwärmen und dann Rhodan-Natrium beizufügen. Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure fällt Vf. die Citronensäure durch Barythydrat aus und bestimmt (nach Ausfällen mit Kohlensäure? Ref.) das in Lösung befindliche Baryum, welches auf Nitrat berechnet wird.

Zur Salpetersäurebestimmung empfiehlt Emil Pfeiffer[6]) die Persoz'sche Methode, verwendet aber das drei- bis vierfache des Salpetergewichts an Kaliumbichromat. Die Ausführung des Verfahrens (Austreiben der Salpetersäure und Berechnen aus dem Gewichtsverlust) ist eingehend beschrieben; es kann auch zur Salpeterbestimmung in gemischten Düngern u. s. w. benützt werden.

Josef Maria Eder[7]) prüfte verschiedene Mittel der Salpetersäurebestimmungen in Brunnenwasser und erklärt das A. Wagner'sche Verfahren (mittelst Chromoxyd und Soda in der Hitze) für Brunnenwasser geeignet, nicht aber für sehr nitratreiche Extracte etc. Die Methode Tiemann's führe aber vorher zum Ziel.

1) Bull. soc. chim. 29, 3.
2) Ch. Soc. J. 1878, 44.
3) Sill. amer. J. 15, 444 (1878).
4) Monit. scient. 8, 101.
5) Gaz. chim. it. 8, 234, 512.
6) Arch. Pharm. [3] 13, 539.
7) Z. anal. Ch. 17, 434.

Digitized by Google

E. A. Grete[1]) versuchte, die Bestimmung der Salpetersäure als Ammoniak mittelst Natronkalks und Reductionsmitteln auszuführen.

Als Reductionsmittel diente Kaliumxanthogenat, welches beim Erhitzen Schwefelwasserstoff liefert. Ein Gemisch aus Xanthogenat und Natronkalk reducirte so vollkommen, dass die Reduction des angewandten Salpeters ein fast theoretisches Resultat lieferte.

Kolossale Zuckerrüben, deren Zuckergehalt sehr gering war, wurden von J. A. Barral[2]) auf Nitrate untersucht und gefunden, dass der Gehalt an solchen ganz besonders gross war. Die Düngung der Rübenfelder mit Salpeter wird bekanntlich von den Zuckerfabrikanten und mit Recht bekämpft.

Phosphor. Löslichkeit in Essigsäure. Phosphor löst sich nach G. Vulpius[3]) in sehr concentrirter Essigsäure beim Erwärmen auf; die Lösung enthält etwa 1 Proc. P. Bei Wasserzusatz scheidet sich der gelöste Phosphor als milchige Trübung aus. Eine so getrübte Flüssigkeit leuchtet im Dunkeln, während die klare Lösung kaum eine Spur von Lichtschein zeigt.

Ameisensäure löst nur eine Spur Phosphor, und für 1 Thl. Schwefel waren 2800 Thle. kochende Säure von 1,220 spec. Gewicht nöthig. Beim Abkühlen scheidet sich der Schwefel als Milch ab.

Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen, Stahl und Eisenerzen gab A. J. Preusse[4]) eingehende Vorschrift zur Ausführung der bekannten Methoden.

E. Riley[5]) benützt zu gleichem Zwecke die mit schwefelsaurem Magnesium bereitete Magnesia-Mixtur, welche wie bekannt, stets zu hohe Resultate gibt, wenn nicht der Magnesiaphosphat-Niederschlag gelöst und wiedergefällt wird. Die Bestimmung mittelst Molybdän sei weniger genau als die Magnesiamethode.

R. Finkener[6]) besprach die Eigenschaften des gelben Phosphormolybdänsäure-Niederschlags. Die Niederschläge, welche aus Lösungen erhalten wurden, die wechselnde Mengen von Phosphorsäure, Molybdänsäure, Ammoniak und Salpetersäure enthielten, hatten stets $24MoO^3$ auf $1P^2O^5$; nur in Bezug auf Gehalt an Ammonium und Wasser variiren sie sehr. Erhöhte Temperatur und Ersatz des Ammoniums durch Kalium änderten jenes Verhältniss nicht. Vf. gibt weiterhin specielle Vorschriften zur Bestimmung der Phosphorsäure unter Anwendung von Ammoniumnitrat zur Lösung und zu dem Waschwasser. Der Niederschlag wird im Porzellan-

1) Berl. Ber. **11**, 1557.
2) Compt. rend. **87**, 1084.
3) Arch. Pharm. [3], **13**, 38, 229.
4) C. Bl. 1878, 151; Berg- u. Hüttenm. Z. **37**, 42.
5) Berl. Ber. **11**, 351; Ch. Soc. J. 1878, 104.
6) Berl. Ber. **11**, 1638.

Digitized by Google

tiegel soweit erhitzt, bis das Ammoniumsalz entfernt ist, und hierauf gewogen; er enthält $3P^2O^5$ auf $72MoO^3$, d. h. 3,794 Proc. P^2O^5. Das von Korschelt[1]) angegebene (preisgekrönte) Verfahren erlaubt in einem 0,1 Proc. P enthaltenden Eisen, nicht einmal die Gegenwart des Phosphors zu erkennen.

Unterphosphorsäure. Nach Th. Salzer's[2]) Untersuchungen wird bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft nur etwa $^1/_5$ des P in Unterphosphorsäure überführt. Dieselbe ist im Stande, NaCl und Na^2SO^4 zu zersetzen unter Bildung sauren Hypophosphats. Vf. gab nähere Vorschriften zur Darstellung der unterphosphorsauren Salze. Es sind neuerdings erhalten worden das Salz $Na^3H(PO^3)^2 + 9H^2O$; $KHPO^3 + {}^1/_2H^2O$; $(NH^4)^2PO^3 + {}^1/_2H^2O$; NH^4HPO^3; $BaPO^3$; $BaH^2(PO^3)^2 + {}^2H^2O$; $CuPO^3 + H^2O$. Die Alkalisalze krystallisiren gut; das neutrale Ba- und Ca-Salz sind amorphe Niederschläge. Da nur eine normale Calciumverbindung zu existiren scheint, so wird es möglich sein, neutrale Calciumsalze durch Natriumhypophosphat zu titriren (bis zur alkalischen Reaction).

Zur Darstellung der phosphorigen Säure empfahl J. Corne[3]) die durch Aussetzen halb mit Wasser benetzten Phosphors an die Luft erhaltene saure Flüssigkeit mit NH^3, NH^4Cl und $MgSO^4$ zu fällen. Nach 48 Stunden wird der Phosphatniederschlag abfiltrirt und das Filtrat nach dem Austreiben des freien Ammoniaks mit Bleiacetat vermischt. Aus dem Niederschlag wird durch Digestion mit Ammoniumacetat das Sulfat und Chlorid gelöst, während Bleiphosphit zurückbleibt, welches im Wasser suspendirt und durch H^2S zerlegt wird. Die filtrirte Säure wird zur Entfernung des H^2S erhitzt.

Phosphorsäure. Berthelot[4]) bestimmte den Schmelzpunkt der krystallisirten Phosphorsäure PO^4H^3 zu $+ 41,75^0$.

Phosphate. E. Erlenmeyer[5]) ging von theoretischen Erwägungen über die mögliche Existenz verschieden combinirter Phosphate aus und unterwarf zunächst in Gemeinschaft mit O. Heinrich die Manganophosphate einem genauen Studium. Monomanganphosphat, dessen Darstellung und Verhalten in der Hitze (wobei Phosphorsäure frei wird) und in feuchter Luft wurde näher untersucht. Mit Wasser zersetzt liefert es Krystalle von Dimanganophosphat $Mn^2(PO^4H)^2 + 6H^2O$, während durch Kochen der Mutterlauge Krystalle von Ditrimanganophosphat $(Mn^2)^5(PO^4)^4(PO^4H)^4 + 8H^2O$. Dimanganophosphat zersetzt sich beim Kochen mit Wasser ebenfalls.

1) Verh. des Ver. zur Beförd. d. Gewerbfleisses 1877. April.
2) Ann. Ch. 194, 28.
3) Journ. Pharm. Chim. [4], **27**, 100; C. Bl. 1878, 162.
4) Bull. soc. chim. **29**, 3.
5) Ann. Ch. **190**, 189.

Digitized by Google

Trimanganophosphat, nach Heintz aus $MnSO^4$ und Na^2HPO^4 erhalten, verliert über Schwefelsäure die Hälfte seines Wassers. Aus Dimanganophosphat wurde ein etwas anders gewässertes Triphosphat erhalten. Nach Debray's Vorschlägen gelang es jedoch nicht, das Trimanganophosphat zu erhalten; es bildete sich stets Ditrimanganosalz.

Eisenphosphate stellte E. Erlenmeyer[1]) in ähnlicher Weise dar, doch ist das Monoferrophosphat ausserordentlich empfindlich gegen Sauerstoff, lässt sich nur bei Ausführung sämmtlicher Operationen, Auflösen von Eisen in Phosphorsäure, Eindampfen und Auswaschen mit Aether in Wasserstoffgas darstellen. Das Salz bildet ein weisses Krystallmehl und besitzt die Formel $(Fe^2O^2)(P^2O^5)^2 + 8H^2O$ oder $Fe^2(PO^4H^2)^4 + 4H^2O$. Bei der Aufbewahrung geht es in rosarothes Mono-Diferriphosphat über. In Kohlensäure blieb das Salz selbst nach 4 Jahren unverändert, dagegen wird es beim Kochen mit absolutem Alkohol in ein Ferrisalz überführt. Aus Eisenhydroxyd und Phosphorsäure wurde Monoferriphosphat $Fe^2(PO^4H^2)^6$ als rosarothes Krystallpulver erhalten.

Combinirte Ferriphosphate. Mono-Differisalz s. o. Es existiren zwischen Di- und Triferriphosphat noch eine grössere Anzahl intermediärer Salze, welche wohl nicht als Gemenge zu betrachten sein werden. Triferriphosphat $Fe^2P^2O^8 + 4H^2O$ wurde aus Mono-, und aus Mono-Differisalz beim Kochen der Lösung erhalten; ferner wenn Eisenhydroxyd in 48 procentige warme Phosphorsäure eingetragen wird.

Monoaluminiumphosphat $Al^2O^3(P^2O^5)^3 + 6H^2O$ wurde als weisses Krystallmehl erhalten, welches aus mikroskopischen, leicht zerfliesslichen Prismen besteht. Die verdünnte Lösung des Salzes spaltet sich beim Kochen in Trialuminiumphosphat und Phosphorsäure. Ferner wurden noch die beiden Mono-Dialuminiumphosphate $Al^2(PO^4H^2)^4PO^4H + 2H^2O$ und $(Al^2)^2(PO^4H)^5(PO^4H^2)^2$ erhalten.

Arsen, Nachweisung. Edward Gaillard[2]) bringt die auf Arsen zu prüfende Substanz, resp. deren Lösung mit etwas Wasser und Natriumamalgam (1 Thl. Na auf 8—10 Thle. Hg) von der Grösse eines Weizenkorns zusammen und deckt schnell einen mit Silbernitratlösung benetzten Porzellantiegeldeckel auf. Bei Anwesenheit von Arsen wird die Silberlösung schwarz oder dunkelbraun. Gegenwart organischer Substanzen hindert die Reaction nicht. Antimon liefert in stark alkalischen Flüssigkeiten keinen oder höchstens Spuren von Arsenwasserstoff; zur Sicherheit, dass die Reaction nicht von Anti-

---

1) Ann. Ch. **194,** 176.
2) Arch. Pharm. [3], **13**, 168. Amer. J. Pharm. 1877, 126.

Digitized by Google

mon herrührt, ist die Substanzmischung vor dem Amalgamzusatz stark alkalisch zu machen.

Otis Johnson[1]) schlägt nochmals die bekannte Methode zur Arsen-Nachweisung mittelst Aluminium und Kalilauge vor.

C. Olszewski[2]) benützt zur Arsennachweisung die Methode, welche Bloxam (1860) veröffentlicht hat, verwendet aber zur Electrolyse der ev. Arsensäure enthaltenden Flüssigkeit statt eines Platinbleches am negativen Pol einen dünnen Platindraht, wodurch die Reaction empfindlicher werden soll. Die zu untersuchende Flüssigkeit muss frei von überschüssiger Salzsäure sein.

Zur Erkennung der Arsenspiegel durch Auflösen in Salpetersäure und Zufügen von Silbernitrat gab F. Selmi[3]) speciellere Anleitung und empfahl nach der Ueberführung des Spiegels durch H^2S in orangegelber Sulfür (nach Fresenius) den überschüssigen Schwefel durch Schwefelkohlenstoff zu entfernen, wodurch das Arsensulfür deutlicher hervortrete. Besondere Versuche zeigten, dass arsenige Säure schon bei 100° in sehr geringer Menge sich verflüchtigt. Für die Gauthier'sche Methode der Zerstörung der organischen Substanz durch Schwefelsäure gab Vf. neue Vorschrift, da die seitherige Methode fehlerhaft sei.

Arsentitrirung. A. Millot und Maquenne[4]) schlagen vor, das Arsen in analoger Weise wie für Phosphorsäure üblich ist, mit Uran zu titriren. Eine neutrale oder schwach essigsaure Arseniatlösung wird in der Siedhitze durch Uranacetatlösung vollständig niedergeschlagen und das Ende der Reaction kann durch die Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium erkannt werden. Um das Arsen von anderen Metallen zu trennen, soll man es im Marsh'schen Apparat als AsH^3 verflüchtigen, wozu 2 Stunden genügend wären, und das Gas durch rauchende Salpetersäure leiten, welche das Arsen sofort oxydirt. Nach dem Verjagen der Säure durch Einkochen ist die Arsensäure zum Titriren vorbereitet. Anwesendes Antimon scheide sich während des Eindampfens aus und störe die Bestimmung nicht. Analytische Zahlenbelege sind nicht mitgetheilt.

Trennung von Antimon. Die von Bunsen vorgeschlagene Methode, Arsen von Antimon zu trennen, beruht auf der Fällung ihrer Lösung in Schwefelkalium mit einem Ueberschuss von SO^2 und Kochen, bis alle SO^2 verjagt ist. L. F. Nilson[5]) hatte diese Methode für total unbrauchbar erklärt, aber R. Bunsen[6]) schiebt Nilson's misslungene Versuche auf dessen Anwendung von

1) Ch. News **38**, 301.
2) Arch. Pharm. [3], **13**, 563.
3) Monit. scient. **8**, 1011 u. f.
4) Compt. rend. **86**, 1404.
5) Ann. Ch. **192**, 305.
6) Ann. Ch. **192**, 305.

Digitized by Google

Kaliumsulfhydrat, welche Substitution statt des K^2S sehr unglücklich gewählt sei, da letzteres die Hälfte der schwefligen Säure unwirksam mache und den Antimonniederschlag mit der doppelten Schwefelmenge umhülle. Bunsen gibt dann noch einige Belege, welche die Genauigkeit speciell der Antimonbestimmung beweisen und erwähnt hierauf einiger Versuche über das vom arsensauren Ammonium-Magnesium beim Trocknen zurückgehaltene Wasser; es ergab sich, dass bis nahe unter 100° noch nicht ganz ein Molekül Wasser zurückbleibt, welches bei 102—105° austritt. Auch die Bestimmung des Antimons als Unterantimonsäure wird leicht ungenau, da die Temperatur, bei welcher Antimonsäure in jene Verbindung übergeht, ganz nahe an derjenigen sei, bei welcher letztere in Sauerstoff und antimonige Säure zerfällt.

Ferner gibt Bunsen eine neue, weit einfachere und sichere Trennungsmethode des As und Sb, welche darin besteht, in die heisse Lösung der Sulfide in Kalilauge Chlorgas einzuleiten, mit Salzsäure einzudampfen und dann mit H^2S das Antimon als Pentasulfid zu fällen, worauf durch einen sehr stürmischen Luftstrom der übermässige H^2S entfernt wird. Der Antimonniederschlag wird hierauf abfiltrirt mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, und dann wieder mit Alkohol ausgewaschen und im Kochsalzlösungbad bei 110° getrocknet und gewogen. Die Arsenlösung wird in der Wärme mit H^2S gefällt und das Arsenpentasulfid ebenso behandelt wie das Antimonsulfid. Diese Methode, über deren Einzelheiten das Original einzusehen ist, ist nur dann zulässig, wenn die Pentasulfide aus saueren Lösungen und nicht aus alkalischen Sulfosalzen gefällt worden sind. Vf. gibt eine Reihe sehr gut stimmender Beleganalysen.

Ph. de Clermont und Frommel[1]) begründeten auf die Dissociation des Arsensulfürs beim Kochen mit Wasser eine qualitative und quantitative Trennungsmethode des Arsens von anderen Metallen. Nur das Arsensulfür liefert hierbei eine lösliche Sauerstoffverbindung. Werden daher die Sulfide einige Zeit mit Wasser gekocht, so ist in der filtrirten Flüssigkeit arsenige Säure nachweisbar, wenn Arsen zugegen war. Bei der quantitativen Trennung soll im Destillationsapparat gekocht werden und zwar am besten in einem Luftstrom, weil dann die Dissociation rascher erfolge. Für circa 2 Decigramm Arsenik genüge die Destillation von 500—600 Cbcm. Wasser, um die Dissociation vollständig zu machen. Analytische Zahlenbelege sind nicht mitgetheilt.

Arsensulfür und Magnesia. Ph. de Clermont und J. Frommel[2]) beobachteten, dass in Wasser suspendirtes Arsen-

1) Compt. rend. **86**, 828. 2) Compt. rend. **87**, 332.

Digitized by Google

sulfür sich bei Zusatz von Magnesia theilweise auflöst. Der Prozess verläuft nach der Gleichung $2As^2S^3 + 5MgO + H^2O = Mg^3(AsS^3)^2 + 2MgHAsO^3$. Das Magnesiumsulfarsenit ist löslich und kann vom Arsenit durch Filtration getrennt werden. Beim Kochen der Lösung des Sulfarsenits entweicht H^2S und es entsteht unlösliches Arsenit. Das erwähnte Verhalten des Arsensulfürs zu Magnesia beweist, dass letztere nur gegen arsenige Säure als solche ein Gegengift ist; wenn dieselbe aber — wie von Buchner constatirt wurde — zum Theil im Magen etc. in Sulfür übergegangen ist, so wirkt Magnesia nicht nur nicht als Gegengift, sondern bringt im Gegentheil das sonst unlösliche und daher unschädliche Schwefelarsen in lösliche Form.

Arsenmetalle. A. Descamps[1]) beschrieb eine Reihe von Arsenmetallen, welche wohl als Legirungen aufzufassen sind und theils durch Reduction der Arseniate durch Schmelzen mit Cyankalium, theils durch Erhitzen der Metalle mit Arsen dargestellt wurden. Nach der erstgenannten Methode wurde ein weisses, krystallinisches Arsensilber, welches annähernd der Formel AgAs entsprach, erhalten. Beim Umschmelzen unter Cyankalium verlor es Arsen.

Arsengold, annähernd der Formel Au^3As entsprechend, wurde als dunkelrothe Metallmasse bei der Reduction von Goldchlorid durch Arsen erhalten. Nach dem Umschmelzen entsprach es der Formel Au^4As^3.

Arsenkupfer Cu^3As^2, aus dem Arseniat dargestellt, bildet eine bläulich graue, krystallinische Metallmasse, welche von Gmelin bereits mittelst AsH^3 und Kupfersalzen dargestellt worden war. Arsen scheidet aus Kupferlösung schwärzliches Arsenkupfer aus, dessen Zusammensetzung nach dem Schmelzen unter Borsäure Cu^4As^2 war. Durch Erhitzen von Arsen mit Kupfer unter einer Borsäuredecke wurde die Verbindung Cu^3As erhalten, welche beim Umschmelzen ein krystallisirtes, stahlgraues Arsenür von der Zusammensetzung Cu^6As gab.

Arsenblei wurde aus dem Arseniat als Metallregulus von der Formel PbAs erhalten; durch Ueberleiten von dampfförmigem Arsen in einem Wasserstoffstrom über geschmolzenes Blei wurde ein Product von der Formel Pb^3As^4 erhalten.

Arsennickel von der Formel Ni^3As^2 erhielt Vf. aus dem Arseniat; beim Umschmelzen unter Borsäure ging es in Ni^3As über, welche Verbindung auch direct durch Schmelzen von Cyankalium mit Nickeloxyd und Arsen gewonnen wurde.

Arsencadmium, Cd^3As wurde aus dem Arseniat und Cyankalium als blassröthliche Metallmasse erhalten.

---

1) Compt. rend. **86**, 1022, 1065.

Digitized by Google

Arsenzink, Zn^3As^2 konnte nur aus den Elementen direct dargestellt werden und bildet glänzende Kryställchen.

Arseneisen. Arsensaures Eisen liefert bei der Reduction durch Cyankalium die Verbindung FeAs. Eisen und Arsen unter Borsäure geschmolzen gab eine glänzende Metallmasse von der Zusammensetzung Fe^3As^2; bei höherer Temperatur umgeschmolzen entstand hieraus Fe^3As, ein stahlgraues und sehr sprödes Product.

Arsenwismuth, Bi^3As^4, durch Zusammenschmelzen der Elemente unter Borsäure erhalten.

Arsenzinn, Sn^2As^3 und Arsenantimon, Sb^2As, wurden auf analoge Weise dargestellt.

Liskeardit aus Cornwallis ist nach W. Flight und S. N. Maskelyn[1]) $3R^2O^3 \cdot As^2O^5 + 16H^2O$. ($R^2O^3 = Al^2O^3$ und Fe^2O^3).

Arsenkiese. Chem. Krystallographische Untersuchung. A. Arzruni[2]).

Antimon. Ueber die Gewinnung des Antimons aus Saigerrückständen hat C. A. Hering[3]) Versuche in grösserem Massstabe ausgeführt.

Das Atomgewicht des Antimons wurde neuerdings von J. P. Cooke[4]) mit besonderer Sorgfalt bestimmt. Durch Ueberführung reinen Antimons in Sb^2S^3 wurde als Mittel von 13 Versuchen, bei welchen das Sb^2S^3 bei 180° getrocknet war, die Zahl 119,994 und bei 11 anderen Versuchen (bei 210°) 120,295. Bei 17 Chlorbestimmungen in $SbCl^3$ wurde 121,94 gefunden. 5 besondere Bestimmungen des Atomgew. des Schwefels durch Erhitzen von Schwefelsilber in Wasserstoff ergaben S = 32,158, resp. 32,137 (Ag = 108, resp. Ag = 107,93). 15 Brombestimmungen in $SbBr^3$ ergaben 120. Jodantimon ergab bei 7 Versuchen als Mittel 120, resp. 119,95. Dumas und Dexter hatten aus $SbCl^3$ die Zahl 122 gefunden (Cooke 121,94); aber Vf. fand als Ursache dieser Abweichung, dass das Trichlorid stets kleine Mengen Oxychlorid enthält. Die Zahl **120** sei also die richtigere.

Ueber Antimontrichlorid machte Vf. einige Angaben bezüglich seiner orthorhombischen Krystallform; das spec. Gew. bei 26° ist 3,064 bezogen auf Wasser von gleicher Temp. Der Schmelzpunkt ist 72°; Siedp. 216°. — Antimonbromid besitzt ähnliche Krystallform; spec. Gew. ist 4,148 bei 23°; Schm. 93°; Siedp. 280°.

Antimontrijodid SbJ^3 ist trimorph; spec. Gew. bei 24°

1) Berl. Ber. **11**, 1836.
2) Groth Z. **2**, 430.
3) Dingl. pol. J. **230**, 253.
4) Z. anal. Ch. **17**, 531. Berl. Ber. **11**, 255. Sill. Amer. J. **15**. Febr. Proc. Amer. Acad. of Arts et Sciences **5**. Krystallf. der Verb. Groth Z. **2**, 633.

Digitized by Google

ist 4,848. Schmp. 167°; Siedp. liegt höher wie 360°. Das rubinrothe Jodid sublimirt bei geringer Wärme und condensirt sich zur gelben Modifikation. Ueber 114° geht das gelbe Jodid in das rothe über. Eine Lösung von rothem Jodid in CS^2 liefert im Sonnenlicht eine dritte monokline Modifikation von gelbgrünlicher Farbe und 4,768 spec. Gew. bei 22°. Bei gelindem Erwärmen geht sie in die rothe Verbindung über. Die Lösung des rothen Jodids der Luft und dem Lichte (auch dem Magnesiumlichte) ausgesetzt, liefert sehr schnell die Oxyjodide SbOJ und $Sb^4O^5J^2$. Erstere Verbindung geht bei 200° in letztere über. Antimonbromid verhält sich ähnlich, wird aber langsamer verändert; das Oxybromid $Sb^4O^5Br^2$ kann nach der zur Bereitung des Oxychlorid $Sb^4O^5Cl^2$ von Schaeffer angegebenen Methode dargestellt werden.

Die das Atomgewicht des Antimons betreffenden seither publicirten Untersuchungen besprach R. Schneider[1]).

Zur Bestimmung des Antimons empfahl Franz Becker[2]) 1 Thl. Erz mit 3 Thln. Natrium-Kaliumcarbonat und 3 Thln. Schwefel zu schmelzen, dann mit heissem Wasser auszuziehen, mit Salzsäure zu fällen und das Schwefelantimon in Antimonoxydantimoniat zu überführen.

Natriumsulfantimoniat (Schlippe'sches Salz) wird nach *Ludwig* Lewin[3]) im thierischen Organismus durch die Kohlensäure des Blutes und der Gewebe ebenso zerlegt, wie dies auch sonst durch Säuren der Fall ist. Subcutan, intravenös oder in den Magen von Kalt- oder Warmblütern etc. injicirt, findet Schwefelwasserstoffexhalation durch die Lungen statt und das Blut zeigt den Absorptionsstreifen im Roth, welcher bei Behandlung von sauerstoffhaltigem Blut mit H^2S auftritt, aber bei directer Injection von Schwefelwasserstoffwasser noch nicht beobachtet worden ist.

Atopit, ein neues Antimonsäure und Kalk enthaltendes Mineral. (Nordenskiöld)[4]).

Wismuth. Ausdehnung beim Erstarren. Geschmolzenes Wismuth dehnt sich (nach Marx) beim Erstarren bedeutend aus. R. Böttger[5]) zeigt dieses Verhalten als Vorlesungsversuch durch Aufsaugen eines Metallfadens in eine Glasröhre, welche nach wenigen Minuten vom erstarrenden Wismuth zersprengt wird.

M. M. Pattison Muir[6]) gibt im Anschluss an seine Untersuchungen über Wismuth (Jahresb. f. r. Ch. 1877, 34) eine vierte Methode zur Volumetrischen Bestimmung des Wismuths

---

1) J. pr. Ch. **18**, 402. Pogg. Ann. [2] **5**, 265.
2) Z. anal. Ch. **17**, 185.
3) Berl. Monatsber. 1878, 462.
4) N. J. Min. 1878, 206. Groth Z. **2**, 305.
5) Ph. Z. Russl. **17**, 171.
6) Ch. Soc. J. 1878. **2**, 70.

Digitized by Google

an. Er fügt zu der salpetersauren Wismuthlösung einen Ueberschuss von Oxalsäure; der Niederschlag wird mit successiven kleinen Wassermengen gekocht, bis die decantirte Flüssigkeit nicht mehr sauer ist; man löst den Rückstand in Salzsäure, und titrirt mit Normallösung von Kaliumpermanganat. Der Rückstand besteht, nach Souchay und Lenssen, aus Bi^2O^3, $2C^2O^3$+aq. M. hält diese Methode für allgemeiner anwendbar als seine früher beschriebenen. Titrirung mittelst Permanganat gibt jedoch, wie bekannt, in salzsaurer Lösung niemals ganz genaue Resultate.

Wismuthoxyde. M. M. P. Muir[1]) fand, dass die höheren Oxyde des Wismuths die Rollen von Säuren spielen können, doch sind die Salze sehr unbeständig und verlieren das Alkali durch Waschen mit Wasser. Das Jodid oxydirt sich viel langsamer als das Chlorid und Bromid.

Neutrales Wismuthnitrat löst sich nach Balmanno Squire[2]) in Glycerin. Beim Erhitzen tritt heftige Reaction ein. In der klaren Lösung bewirken Alkalilaugen einen in überschüssiger Lauge löslichen Niederschlag.

Wismuthsubnitrat hat asymmetrische Krystallform. (A. Des Cloizeaux)[3]).

Der häufig beobachtete Ammoniakgehalt des Wismuthsubnitrat kann nach Piper[4]) davon herrühren, dass sich, wie er beobachtete, Ammoniumnitrat beim Auflösen von Wismuth in Salpetersäure bildet.

A. Carnot[5]) und Alf. Riche fanden im Wismuthsubnitrat des Handels meist geringe Mengen von Blei, über dessen Quantitätsbestimmung zwischen beiden Autoren eine Discussion stattfand.

Zur Erkennung von Blei in Wismuthsubnitrat empfehlen Chapuis und Linossier[6]) 3 gr. der Substanz mit Natronlauge und gelber Kaliumchromatlösung zu kochen. Die filtrirte Flüssigkeit gibt bei Uebersättigung mit Essigsäure einen gelben Niederschlag von Bleichromat. Noch bei $\frac{1}{1000}$ Bleigehalt ist der Niederschlag sehr deutlich; bei $\frac{1}{5000}$ nach dem Erkalten noch erkennbar. Auch zur quantitativen Bestimmung des Blei's sei diese Methode anwendbar.

Guanajuatit. (J. W. Mallet)[7]). Wismuth-sulfoselenid. Bi : Se + S = 2 : 2,922.

Bor. Constantin Councler[8]) discutirte die früher be-

1) Berl. Ber. **11**, 807.
2) Arch. Pharm. [3], **13**, 68.
3) Groth Z. **2**, 105.
4) Arch. Pharm. [3], **12**, 274.
5) Compt. rend. **86**, 718, 1502. **87**, 208. Ph. Z. Russl. **17**, 429.
6) Compt. rend. **87**, 169.
7) Sill. amer. J. **15**, 294 (1878).
8) J. pr. Ch. **18**, 371; 399. Berl. Ber. **11**, 1108.

Digitized by Google

hauptete Aehnlichkeit des Bors mit Silicium und versuchte Borverbindungen herzustellen, in welchen das Bor fünfwerthig ist. (Bezüglich der erhaltenen Aether etc. siehe org. Ch.) Als Nebenproduct bei der Bereitung von BCl^3 wurde Boroxychlorid $BOCl^3$ als gelbgrüne Flüssigkeit erhalten, welche beim Erhitzen in BCl^3, Cl und B^2O^3 zerfällt; auch mit Wasser zersetzt es sich langsam. Da nicht anzunehmen ist, dass der Körper $B\begin{smallmatrix}-OCl\\-Cl\\-Cl\end{smallmatrix}$ ist, der hohen Entstehungstemperatur wegen, so dürfte in der Existenz der Verbindung ein Beweis für die mögliche Fünfwerthigkeit des Bor's zu finden sein.

Borwasserstoff lässt sich nach F. Jones[1]) durch Erhitzen von Magnesiumstaub mit Borsäure und Behandeln der Bormagnesium enthaltenden Schmelze mit Salzsäure oder Salpetersäure erhalten; er ist ein farbloses, mit hellgrüner Flamme brennendes, unangenehm riechendes Gas. Dasselbe zersetzt sich beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre. Zur Gewinnung des Magnesiumborids müssen 2 At. Mag. auf je 1 At. O angewandt werden.

Eine Borfluorwasserstoffsäure $BFl^3 \cdot 3HFl$ erhielt Fr. Landolph[2]) bei der Einwirkung von Borfluorid auf Anethol, als eine gegen 130° siedende Flüssigkeit, welche beim Kochen das Glas angreift. An feuchter Luft zersetzt sich die Verbindung sehr rasch zu Borsäure und Fluorwasserstoff. Aus obiger Formel berechnet sich für 4 Vol. die Dichte 4,42; der Versuch ergab 4,79 und 4,65.

Die Bildung der Borsäure in den Soffioni sucht E. Bechi[3]) unter Verwerfung der von ihm und Anderen früher aufgestellten Ansichten durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Borate enthaltenden, erhitzten Serpentin zu erklären.

Borsäure. Die Hydratationswärme des Borsäure-Anhydrids, sowie dessen Dichte und Ausdehnungscoefficient wurde von A. Ditte[4]) näher geprüft; desgl. die Lösungswärme, specif. Wärme, Contractionswärme und Dichte der Borsäure. Ferner wurde die Löslichkeit der Borsäure bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Schön ausgebildete Borsäurekrystalle erhielt Vf. aus einer Essigsäure und Silbernitrat enthaltenden Lösung.

Flammenreaction. Bidaud[5]) reclamirt die Priorität für die von Dieulafait[6]) angewandte Methode, Borsäure durch Flammenfärbung zu erkennen. Die Methode besteht im Erhitzen des mit Schwefelsäure benetzten Borates in der Nähe der Flamme (2—4 mm.

1) Ch. Soc. J. 1879, 41; Berl. Ber. **11**, 2289.
2) Compt. rend. **86**, 603. Bull. soc. chim. **30**, 498.
3) Berl. Ber. **11**, 1690.
4) Ann. chim. phys. [5], **13**, 67.
5) Compt. rend. **86**, 387.
6) Ann. chim. phys. [5], **12**, 318.

Digitized by Google

ausserhalb der sichtbaren Flammenzone), wobei nur die grüne Färbung zu beobachten ist, die durch die anwesenden schwerer flüchtigen Metallsalze nicht verdeckt wird.

Die Glasur der rothen antiken römischen Töpferwaare konnte F. Keller [1]) durch Eintauchen römischer Thongefässe in Boraxlösung vollkommen hervorbringen.

Das Vorkommen der Borverbindungen in Tibet schilderte H. von Schlagintweit-Sakünlünski [2]).

Ueber die Borsäuregewinnung auf Vulcano gab Cossa [3]) einige geschichtliche Notizen.

Ueber die Boraxgewinnung in Californien und Nevada gab Emil Durand [4]) näheren Aufschluss. Die dort gefundenen Mineralien sind Natriumborat und Calciumborate (Hayesin oder Ulexit, Cryptomorphit und Datolith). Die Gegend ist vulkanisch und reich an heissen und salzhaltigen Quellen.

Ein Natriumborat- und Gyps-haltiges pulverförmiges Mineral (wohl ein Gemisch) aus Chili wurde von E. Reichardt [5]) analysirt.

Silicium. Ueber die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen stellte W. Lange [6]) Versuche an. Der gereinigte Saft von Equisetum hiemale wurde mit Kalkwasser gefällt. Der getrocknete Niederschlag hinterliess beim Auflösen in Salszsäure bröckliche Kieselsäure; ausserdem fanden sich MgO, Fe^2O^3, Al^2O^3 und Spuren von Kalk in demselben. Das Verhältniss von Kieselsäure zu Magnesia war kein constantes, sondern freie Basis zugegen. Diese Niederschläge, welche analog auch mittelst sehr verdünnter Kieselsäurehydratlösung, Magnesiumsulfat und Kalkwasser erhalten werden konnten, waren in Salzsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure-haltigem Wasser löslich. Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass das Silicium im untersuchten Pflanzensaft nur als sehr verdünnte Kieselsäurehydratlösung enthalten sei. Ferner wurden Bestimmungen der durch Säuren, Kalilauge etc. aus der Faser nicht zu entfernenden Aschenbestandtheile vorgenommen, wobei es auffallend erschien, dass letztere, z. B. das Eisen, weder durch jene Mittel, noch durch Auflösen der Cellulose in Kupferoxydammoniak und Fällen mit Salzsäure aus der Cellulose entfernt werden konnte.

Kieselgallerte. Em. Monier [7]) fügte einer früheren Mittheilung [8]) über durchsichtige amorphe Kieselsäure, die aus Wasser-

1) Dingl. pol. J. **227,** 509.
2) Münch. Ber. 1878, 505.
3) Berl. Ber. **11,** 347.
4) Dingl. pol. J. **227,** 561.
5) Arch. Pharm. [3] **13,** 131.
6) Berl. Ber. **11,** 822.
7) Compt. rend. **86,** 1318.
8) Bull. Acad. Belg. [2], **46,** 944.

Digitized by Google

glas und Oxalsäure erhalten wurde, weiterhin bei, dass man dem Gefäss eine Neigung von etwa 45° geben, Natronwasserglaslösung von 35—40° B. und Oxalsäure von nur 4° B. anwenden solle und schon nach 24 Stunden eine Kieselsäurescheibe erhalte, welche beim Geradestellen des Gefässes ihre Lage beibehalte. Die Dichte des glasritzenden Products, welches bei 6 Monate langem Stehen erhalten wurde, betrug 2,03 bis 2,07.

Die aus verdünnter Wasserglaslösung und Salzsäure entstehende Kieselsäuregallerte lässt sich nach F. Ullik[1]) durch Aufgiessen von Wasser vollständig auswaschen, ohne ihren Zusammenhang zu stören. Das spec. Gew. der ungeglühten Säure wurde analog dem Opal zu 1,907 und 1,84 gefunden; die geglühte Säure besitzt alsbald nach dem Glühen das spec. Gew. des Tridymits 2,322 und 2,324. Aus der Möglichkeit die Gallerte in grossen Stücken völlig auszuwaschen folgt, dass sie die Diffusion gestattet. Vf. stellte sich nun Gefässe her, in welchen der Boden durch eine Kieselgallertschichte gebildet wurde und stellte sehr befriedigende Diffusionsversuche damit an.

Künstliche Kieselsäurekrystalle. Kieselsäure lässt sich nach R. Hautefeuille[2]) künstlich in der Form des Tridymits und des Quarzes krystallisirt erhalten. Während Rose Phosphorsalz anwandte und nur Tridymit erhielt, schmilzt Vf. amorphe Kieselsäure mit wolframsaurem Natrium einige Stunden bei Silberschmelzhitze. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt ein aus Tridymitkryställchen gebildeter Sand. Wird die Schmelze nur soweit erhitzt, dass sie eben flüssig bleibt, so bilden sich nach einigen 100 Stunden der Erhitzung doppelte hexagonale Pyramiden von Quarz.

E. Monnier[3]) gab eine Notiz über die Zersetzung eines Alkalisilicats durch ein Aluminiumsalz (künstlicher Hydrophan). Eine der Pariser Akademie vorgelegte Probe der Silicatmasse war mit Wasser durchdrungen und völlig durchsichtig; eine ausgetrocknete Probe war weit opaker.

Zur Bestimmung des Quarzes in Silicatgesteinen empfiehlt Ernst Laufer[4]) die feingepulverte Substanz mit Phosphorsalz zu schmelzen, die erkaltete Schmelze mit Salzsäure auszukochen und aus dem Rückstand die aus dem Silicat stammende Kieselsäure durch kochende Sodalösung auszuziehen. Der Quarz bleibt unangegriffen zurück.

Ernst Laufer[5]) theilt in einer weiteren Publikation einige Versuche mit, aus welchen hervorgeht, dass der Quarz durch Phos-

1) Berl. Ber. **11**, 2124.
2) Compt. rend. **86**, 1133, 1194.
3) Compt. rend. **87**, 1070.
4) Berl. Ber. **11**, 60.
5) Berl. Ber. **11**, 935.

Digitized by Google

phorsalz in der Glühhitze (doch) erheblich angegriffen wird, besonders wenn der Quarz fein gepulvert ist. Die angegebene Bestimmung des Quarzes auf diesem Weg ist also nicht aufrecht zu erhalten.

Auch die von E. Wolff empfohlene Aufschliessung mit Phosphorsäure ergab, dass auch hier der fein gepulverte Quarz bedeutend angegriffen wird.

Wasserglas. Richard Meyer[1]) theilte einige Versuche über die Darstellung von Wasserglas mit verschiedenem Kieselsäuregehalt auf nassem Weg nach Liebig's Methode mit.

Constitution der Silicate. M. A. Gaudin[2]) construirte nach einer Theorie, von welcher er sagt, sie sei »la verité même«, die Moleküle des Harmotoms und des Stilbits unter der Annahme, dass das Molekül dieser Silicate das vierfache der gewöhnlichen Formel sei. Jene Theorie soll auch den Atomzusammenhang in den Molekülen und deren Dimensionen etc. voraussehen lassen.

Zur Analyse von Silicaten empfiehlt Gaston Bong[3]) die Aufschliessung mit dem dreifachen des Substanzgewichts an Bleiglätte im Platintiegel auszuführen, was für letzteren ganz ungefährlich sei, wenn das Silicat keine organischen Stoffe enthalte, die ev. zuvor verbrannt werden müssten. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse mit Salpetersäure gelöst, die Kieselsäure wie gewöhnlich unlöslich gemacht und im Filtrat nach Ausfällung des Blei's durch H^2S die Oxyde des Silicats bestimmt. Vorzug der Methode sei, dass keine hohe Temperatur zur Aufschliessung nöthig wäre.

Alkaliglas und Schwefel. Paul Ebell[4]) untersuchte die durch Schwefel in geschmolzenen Alkaligläsern erzeugte gelbbraune Färbung. Dieselbe ist auf Bildung von Alkalisulfid zurückzuführen und beginnt erst bei einem Alkaligehalt von 1 Aequival. Basis zu 2,5 Kieselerde. Ferner wurden Versuche über die Ausscheidung krystallisirter Kieselsäure aus geschmolzenem (entglastem) Wasserglas ausgeführt. Wird Kieselsäure in geschmolzenem Kaliumcarbonat gelöst, so ist die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure abhängig von dem Verhältniss des noch vorhandenen Carbonats zur Kieselsäure und zwar abnehmend mit dem Carbonat, zunehmend mit der Kieselsäure, so dass eine Art Massenwirkung im Spiele ist. Aus Kaliwasserglaslösung scheidet Alkohol eine alkalisch-wässrige und eine alkalisch-alkoholische Flüssigkeitsschichte ab, deren relatives Verhältniss zwischen Basis und Säure bei wiederholter Lösung und Fällung mit Alkohol kein constantes ist. Aehnliche Verhältnisse ergab die Dialyse von Wasserglaslösung, wobei vorzugsweise Alkali

---

1) Dingl. pol. J. **227**, 280.
2) Compt. rend. **87**, 1065.
3) Bull. soc. chim. **29**, 50.
4) Dingl. pol. J. **228**, 47, 160.

Digitized by Google

die Membran passirte, aber gleichzeitig auch die sonst colloidale Kieselsäure. Das Verhalten von Wasserglaslösungen verschiedenen Kieselsäuregehalts in der Siedhitze zu Schwefel zeigte bei einem Verhältniss von 1 Aeq. Basis zu 2,1 Kieselsäure durch Lösung von Schwefel zu Natriumsulfid, dass bei jenem Verhältniss das Vorhandensein eines Natronüberschusses beginnt. Dieses Verhältniss kommt dem oben erwähnten 1 : 2,5 ziemlich nahe und scheint einem wirklich neutralen Wasserglas zu entsprechen.

Einwürfe, welche gegen die Schlussfolgerungen des Vf.'s gemacht wurden, sind von ihm Dingl. pol. J. **227**, 264 beantwortet.

Glas. Herstellung und Eigenschaften des Hartglases sind in Dingl. pol. J. **229**, 57 besprochen.

Ueber antikes Glas lieferte E. Peligot [1]) einen theils historischen, theils analytischen Beitrag.

Ueber Krystallisation von Metalloxyden im Glas von P. Ebell [2]) wurde früher berichtet [3]).

Ueber Unterscheidung der Zeolithe vor dem Löthrohr (V. Goldschmidt [4])).

Silicate. Hypersthen von Aveyron wurde von F. Pisani [5]) analisirt; desgl. der gemeinschaftlich mit jenem Mineral vorkommende Labradorit.

Durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Thonerde und Soda im Verhältniss des Sauerstoffgehalts 1 : 3 : 4 erhielten F. Fouqué und A. Michel Lévy [6]) Nephelin in mikroskopischen Prismen. Bei dem Versuch, 1/10 an Pyroxen und 9/10 an Nephelin gemeinschaftlich krystallisiren zu lassen, wurden Kryställchen von Nephelin, von hellgrünem Spinell, bräunlichem Granat und von sehr feinen farblosen Mikrolithen erhalten.

Ebenso kann Amphigen durch Schmelzung und langsames Erkalten in Kryställchen erhalten werden. Auch Oligoklas, Labrador, Pyroxen und Albit wurden durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile und längeres Erhitzen nahe zum Erstarrungspunkt in krystallinischen oder mikrokrystallisirten Massen erhalten.

St. Meunier [7]) erinnerte daran, dass er schon früher aus Retinit Orthoklas künstlich erhalten hatte, worauf sich eine Discussion entspinnt [8]).

Skapolith von Rossie und Massachusset (L. Sipöcz und F. Becke [9]).)

---

1) Ann. chim., phys. **13**, 271.
2) Monit. sc. **8**, 1371.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 40.
4) Z. anal. Ch. **17**, 267.
5) Compt. rend. **86**, 1419.
6) Compt. rend. **87**, 961, 700, 779.
7) Compt. rend. **87**, 737.
8) Compt. rend. **87**, 830, 864.
9) Groth. Z. **2**, 313.

Digitized by Google

Leonhardit aus dem Floitenthal. (A. Smita[1].)

Salit, $MgCaSi^2O^6$, von Albrechtsberg. (E. v. Bamberger[2].)

Anthophyllit von Bamle und Snarumit aus Norwegen. (F. Pisani[3].)

Spodumen von Brasilien. (F. Pisani[4].)

Tephroit von Langban. (F. Pisani[5].)

Albit. Künstliche Darstellung. (P. Hautefeuille[6].)

Waldewit. (N. v. Kokscharow[7].)

Quarz. Aetzfiguren. (H. Baumhauer[8].)

Euralit von Finnland. (F. J. Wiik[9].)

Sillimanit von Finnland. (F. J. Wiik[10].)

Feldspath, Glimmer etc. aus Granit. Analysen. (C. Hebenstreit[11].)

Chromdioxyd und Kalkolivin der Dillgegend. (K. Oebbeke[12].)

Leidyit, ein Zeolith. (Georg A. König[13].)

Nephelin, Cancrinit u. Mikrosommit. (H. Rauff[14].)

Bowlingit, ein neues, wasserhaltiges Aluminium-Magnesiumsilicat aus Schottland. (Hannay[15].)

Duporthit, ein neues, asbestartiges Mineral (Aluminium-Magnesium-Eisenoxydulsilicat) aus Cornwall. (Collins[16].)

Pelagonit nannte G. Tschermak[17]) einen firnissartigen, Caliumcarbonat-haltigen Ueberzug an Felsen, welche vom Wasser des Mittelmeers bespült wurden.

Ein glasartiger Mineralüberzug entstanden durch die Wirkung des Meerwassers auf den Felsen am Mittelmeer bei Cap Ferrat wurde von S. Clöez[18]) analysirt. Calciumcarbonat, Kieselsäure und H^2O sind vorherrschend.

Bravaisit, ein neuer Zeolith aus Noyant. (E. Mallard[19].)

Ein bei Grosnaja im Kaukasus 1861 gefallener Meteorit wurde von G. Tschermak[20]) analysirt. Hauptbestandtheile sind Kieselsäure, Eisenoxydul und Magnesia.

Pyroxen (Diopsid) bildete sich nach L. Gruner[21]) in schönen

---

1) Groth. Z. **2**, 314.
2) Groth. Z. **2**, 315.
3) Groth. Z. **2**, 108. 109.
4) Groth. Z. **2**, 109.
5) Groth. Z. **2**, 109.
6) Groth. Z. **2**, 106.
7) Groth. Z. **2**, 51.
8) Groth. Z. **2**, 117.
9) Groth. Z. **2**, 494.
10) Groth. Z. **2**, 495.
11) Groth. Z. **2**, 102.
12) Groth. Z. **2**, 104.
13) Groth. Z. **2**, 300.
14) Groth. Z. **2**, 445.
15) N. J. Min. 1878, 74.
16) N. J. Min. 1878, 315.
17) N. J. Min. 1878, 751.
18) N. J. Min. 1878, 530.
19) N. J. Min. 1878, 653.
20) N. J. Min. 1878, 868.
21) Compt. rend. **87**, 937.

Digitized by Google

Krystallen bei heftigem Glühen eines Kalk- und Magnesia-haltigen Thons mit grossem Ueberschuss an Basis. Die Krystallform war identisch mit dem natürlichen Pyroxen. (Berthier hatte übrigens schon Pyroxen künstlich erhalten.)

Ein Meteorit, welcher 1876 unter donnerartigem Getöse bei Vavilovka Gouv. Cherson (Russland) niederfiel, wurde von R. Brendel [1]) analysirt. Hauptbestandtheile sind Kieselsäure und Magnesia.

Kohlenstoff. Wirkung auf Sulfate. J. Mactear [2]) untersuchte die Einwirkung verschiedener Mengen von Kohle auf alkalische Sulfate bei verschiedenen Temperaturen und fand, dass beim sehr starken Erhitzen von überschüssiger Kohle und schwefelsaurem Kalium die Reaction wie folgt vor sich geht: $Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO$, während beim schwachen Glühen die Wirkung durch folgende Formel ausgedrückt ist: $3Na^2SO^4 + 6C = Na^2CO^3 + Na^2S^2 + Na^2S + 4CO^2 + CO$.

Die flüchtigen Produkte, welche aus brennenden Kohlengruben des Kohlenbeckens der Loire ausströmen, untersuchte Mayençon [3]) in qualitativer Beziehung. Die Efflorescenzen waren weiss, roth, gelb oder schwarz und enthielten Ammoniumchlorid, -bromid, -jodid und Sulfarsenit; ferner arsenige Säure, Realgar, Schwefel etc. Weitere Krusten enthielten Alaune, Aluminium-, Eisen- und Ammoniumsulfat, Haloidverbindungen des Ammoniums, Arsenverbindungen und sublimirten Bleiglanz.

Nach G. Vulpius [4]) absorbiren vulkanisirte Kautschukschläuche in einer über Quecksilber abgesperrten Leuchtgasatmosphäre kein Gas. (Doch ist von anderer Seite vor Jahren beobachtet worden, dass Kautschuk viel Leuchtgas absorbiren kann. Ref.)

Glühende Kohle und Wasserdampf. J. H. Long [5]) analysirte das beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Holzkohle entstehende Gasgemisch. Das Verhältniss zwischen CO^2 und CO ist kein einfaches Atomverhältniss, wie Bunsen zufällig fand. Ein nicht unerheblicher Ueberschuss an CO^2 zeigte sich anfangs, nahm aber ab in dem Masse wie die Kohle verzehrt wurde. Hieraus scheint hervorzugehen, dass durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle zuerst CO^2 entsteht, welches dann durch die Wirkung der überschüssigen Kohle zu CO wird. Da auch CO sich mit Wasserdampf theilweise zu CO^2 und H umsetzt, so sind es wohl 3 verschiedene Prozesse, welche neben einander verlaufen.

1) N. J. Min. 1878, 868.
2) Chem. Soc. J. 1878, 475. Berl. Ber. 11, 1696.
3) Compt. rend. **86**, 491.
4) Arch. Ph. [3], **13**, 232.
5) Ann. Ch. **192**, 288.

Digitized by Google

Nachweisung des Kohlenoxyds. Die von Hermann W. Vogel [1]) empfohlene spectroskopische Nachweisung des Kohlenoxyds mittelst stark verdünntem Blut erlaubt bei Abwesenheit von Sauerstoff noch 1 pro mille CO zu erkennen. Um daher den grösstmöglichen Grad der Empfindlichkeit zu erzielen, wäre die Luft z. B. von Zimmern, Feuerungen etc. erst mittelst Eisenvitriol und Kali zu desoxygenisiren, doch dürfte eine Atmosphäre, welche weniger als 2,5 pro mille CO enthält (was durch die einfache Spectralprobe noch erkannt werden kann), nicht als schädlich zu betrachten sein, da sie das Blut nicht mehr verändert.

Ueber die Menge des von einem in kohlenoxydhaltiger Luft lebenden Hunde eingeathmeten und vom Blut absorbirten Kohlenoxydgases stellte N. Gréhant [2]) Versuche an.

Freie Salzsäure enthaltendes Kupferchlorür absorbirt Kohlenoxyd bekanntlich mit Leichtigkeit, gibt aber nach J. Thomas [3]) mehr als 60 Proc. desselben wieder ab, wenn die Salzsäure plötzlich mit Alkalilauge neutralisirt wird; bei vorsichtigem Zusatz werden nur etwa 4 Proc. frei. Um bei Analysen diese Fehlerquelle zu beseitigen, soll vor der Absorption erst mit NH^3 neutralisirt werden.

Kohlenstoffoxychlorid wird nach E. Paterno [4]) ohne Anwendung von directem Sonnenlicht leicht beim Durchleiten von Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd durch eine mit Thierkohle gefüllte, etwa 15 cm. weite und 40 cm. lange Röhre erhalten. Selbst bei ziemlich raschem Gasstrom ist die Verbindung vollständig und das austretende Gas farblos. Mit Hülfe dieser Methode konnte in einem Tag 1 Kilo Chlorkohlensäureäther hergestelt werden.

Kohlensäure. Bestimmung. Ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern theilte Wilhelm Borchers [5]) mit. Er bediente sich des in verschiedenen Beziehungen modificirten Apparats von Classen, welcher für sich die ganz freie Kohlensäure zwar richtig bestimmen liess; die sogen. halbgebundene Kohlensäure wurde jedoch nur zum Theil aufgefunden und die Resultate ergeben bedeutend zu niedrige Werthe. Vf. beschreibt dann die von ihm angewandten Abänderungen des Apparats und fügt Beleganalysen bei.

Verbreitung der Kohlensäure im Wasser. (E. Wroblewsky [6]).

Schwefelkohlenstoff. Die giftigen Wirkungen, welche Schwefelkohlenstoffdampf beim Einathmen erzeugt, hat L. Poincaré [7])

1) Berl. Ber. **11**, 235.
2) Compt. rend. **87**, 193.
3) Chem. Soc. J. 1878, **2**, 72. Berl. Ber. **11**, 152.
4) Gaz. ch. it. **8**, 233.
5) J. pr. Ch. **17**, 353.
6) Pogg. Ann. **4**, 268.
7) Compt. rend. **87**, 863.

Digitized by Google

an Thieren geprüft und kommt zu dem Schluss, dass die Fabrikation vulkanisirten Kautschuk's im Interesse der Arbeiter nur zur Herstellung wirklich nützlicher Gegenstände, nicht aber zu Spielwaaren erlaubt sein solle.

Die Anwendbarkeit des xanthogensauren Kaliums zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs, Kupfers und der Aetzalkalien discutirte E. A. Grete[1]) in ausführlicher Abhandlung. Xanthogenat selbst lässt sich mit einer aus Kupfersulfat unter Zusatz von Seignettesalz und etwas Natriumcarbonat bereiteten $^1/_{10}$ Normalkupferlösung titriren, bis keine weitere Fällung des gelben Niederschlags mehr eintritt. Die Bestimmung des CS^2 geschieht durch Auflösen desselben in alkoholischer Kalilauge, Zusatz von Weinsteinlösung und Titriren mit Kupfer. Aetzalkalien können selbst bei Anwesenheit von Sulfiden und Carbonaten durch Lösen in Alkohol, Zusatz von CS^2 und Titriren mit Kupferlösung bestimmt werden. Selbstverständlich lässt sich auch Kupfer mit Kaliumxanthogenat titriren. Die Xanthogenatlösung ist leicht veränderlich und ihr Titer muss daher täglich gestellt werden.

Schwefelkohlenstoff und Jodtrichlorid zersetzen sich nach J. B. Hannay[2]) nach der Gleichung $2CS^2 + 3JCl^3 = CCl^4 + CSCl^2 + 3SCl + 3J$.

Nach H. J. H. Fenton[3]) gibt carbaminsaures Ammonium mit unterchlorigsaurem Natrium die Hälfte des Stickstoffs als Gas; mit unterbromigsaurem Natrium allen Stickstoff, und verhält sich daher dem Harnstoff analog. Die bei der Behandlung mit unterchlorigsaurem Salz zurückgelassene Hälfte des Stickstoffs befindet sich weder als Ammoniak, noch als Cyansäure, sondern als carbaminsaures Natrium: $2NaClO + 2(CONH^2ONH^4) = 2NaCl + 2(CONH^2ONa) + N^2 + 4H^2O$, genau wie man solches erhält durch Lösen von carbaminsaurem Ammonium in Natronlauge und Stehenlassen über Schwefelsäure.

Guanidin gibt sowohl mit unterbromig- wie mit unterchlorigsaurem Natrium zwei Drittel des Stickstoffs als Gas; das letzte Drittel bleibt als Cyansäure in Lösung.

Biuret gibt ein Drittel des Stickstoffs ab (siehe hierüber auch bei Stickstoffverbind.).

Cyanverbindungen. Als neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Cyaniden bringt J. B. Hannay[4]) die Umkehrung seiner früher (Ch. Soc. J. 1873, 565) beschriebenen Methode der Quecksilberbestimmung. Fügt man zu einer ammoniakalischen Cyanidlösung eine solche von Quecksilber-

1) Ann. Ch. **190**, 211.
2) Ch. News **37**, 224.
3) Ch. Soc. J. 1879, 12.
4) Ch. Soc. J. 1878, 245.

Digitized by Google

chlorid, so bildet sich kein Niederschlag, bis alles Cyan mit Quecksilber verbunden ist. Eintretende Trübung zeigt scharf das Ende der Reaction an. Die Resultate sind sehr genau, und nicht beeinflusst durch Gegenwart von Sulfaten, Chloriden, Nitraten, cyansauren Salzen, Rhodanverbindungen.

Rhodanammonium. J. Volhard[1]) besprach die Anwendbarkeit des Rhodanammoniums in der Massanalyse eingehend und gab zahlreiche Beleganalysen. Die zu Grunde liegende Reaction ist früher erwähnt worden[2]). Die Silberbestimmung wird nur durch anwesendes Platin, Palladium oder Quecksilber verhindert. Für die Titrirung der Halogene und des Cyans durch Ausfällung mit titrirter Silberlösung und Zurücktitriren mit Rhodan, sowie deren Bestimmung in organischen Stoffen sind genaue Vorschriften gegeben. Auch Kupfer lässt sich bei Gegenwart von schwefliger Säure als Rhodanür bestimmen. Quecksilberoxyd kann in gleicher Weise wie Silber titrirt werden, doch sind die Resultate nicht ganz so ausserordentlich genau. Da Rhodanwasserstoffsäure durch Permanganat geradeauf in Schwefelsäure und Blausäure verwandelt wird, so eignet sich Rhodanammonlösung vorzüglich dazu, den Titer der Permanganatlösung zu bestimmen, indem man letztere in erstere bis zur Rothfärbung einfliessen lässt.

Nitroprusside werden nach E. W. Davy[3]) von Chlor leicht angegriffen, besonders im Sonnenlicht. Es entsteht dabei ein dem Chlorcyan ähnliches Oel, Fe^2Cl^6, HCl und Metallchlorid. Kupfernitroprussid macht eine Ausnahme bezüglich dieses Verhaltens.

Metalle.

Alkalimetalle.

Kalium. Bestimmung. A. Carnot[4]) gab weitere Vorschriften zur Ausführung von Kaliumbestimmungen mittelst unterschwefligsaurem Wismuth[5]), resp. Wismuthchlorür und Calciumhyposulfit. Vf. titrirt nunmehr die unterschweflige Säure in dem entstehenden Doppelsalz mittelst Jodlösung. Die Methode soll genau sein, Zahlenresultate sind nicht angegeben.

Um bei Kaliumbestimmungen mit Platinchlorid das leicht stattfindende Eintrocknen und Unlöslichwerden des Natriumplatinchlorids zu vermeiden, empfahl Ulex[6]) auf 0,5 KCl etwa 5 cbcm. Glycerin zuzufügen.

1) Ann. Ch. **190,** 1.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 89.
3) Ch. News **38,** 105. Berl. Ber. **11,** 1834.
4) Compt. rend. **86,** 478.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 36.
6) Z. anal. Ch. **17,** 175. Ph. Z. Russl. **17,** 485.

Digitized by Google

Kaliumnitrit. Zur Darstellung dieses Salzes gab Persoz schon vor Jahren an, 200 gr. Kupferpulver, welches durch trockene Destillation von Kupferacetat erhalten wurde, mit 320 gr. Kaliumnitrat und wenig Wasser kochend einzutrocknen und unter Umrühren zu erhitzen, bis die Masse verglimmt ist. Durch Auslaugen mit heissem Wasser wird das Nitrit in Lösung gebracht und soll fast frei von Nitrat sein. Diese unbeachtet gebliebene Methode ist neuerdings [1]) empfohlen worden.

Electrolyse von Kaliumnitratlösung. J.H. Gladstone und A. Tribe [2]) unterwarfen Kaliumnitratlösung in einer V-Röhre der Electrolyse, wobei ein Kupferstreifen als negativer und ein Zinkstreifen als positiver Pol einer Batterie diente, und bestimmten die entstandenen Mengen von Zn $(NO^3)^2$ und KHO im Zink-Arm der Röhre und KNO^2 und NH^3 im Kupfer-Arm. Versuche, ob bei der Electrolyse der Lösung von Kaliumchlorat, welches bekanntlich durch das Kupfer-Zinkpaar zu Chlorid reducirt wird, Chlorit oder Hypochlorit als Zwischenstufen auftreten, gaben negatives Resultat. Auffallender Weise entweicht der grösste Theil des Wasserstoffs bei der Electrolyse, ohne das Chlorat zu reduciren. Die Verf. schliessen aus ihren Versuchen, dass bei der Reduction der Oxysalze durch das Kupfer-Zinkpaar electrolytische Zersetzung des Salzes eintritt; sein positiver Constituent vereinigt sich mit Zink, während der Wasserstoff an den Kupferkryställchen frei wird, wo er durch das fein vertheilte Metall condensirt (occludirt) wird und hierauf reducirend und hydrogenisirend auf die Bestandtheile der Flüssigkeit wirkt. Die entstandene Zinkverbindung und das Alkali zerlegen einander zunächst, und es wird so Zinkhydroxyd und wiederum das ursprüngliche Nitrat gebildet.

Ammoniumnitrat lieferte bei Behandlung mit dem Kupfer-Zinkpaar Ammoniak und Nitrit. Da Ammoniumnitrit bei Siedhitze unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird, so sollte beim Kochen von Ammoniumnitrat mit dem Cu-Zn-Paar auch Stickstoff entstehen; ein Versuch Thorpe's ergab aber nur Stickoxyd. In der Kälte wurde das Nitrat in etwa 24 Stunden ohne Entwicklung von Stickstoff vollständig zu Ammoniak reducirt. Die Verf. schlagen daher vor, bei Thorpe's Nitratbestimmungsmethode bei möglicher Anwesenheit von Ammoniumnitrat die Flüssigkeit vor dem Destilliren wenigstens 24 Stunden lang mit dem Cu-Zn-Paar in der Kälte zu digeriren. (S. auch bei Kupfer.)

Holzasche etc. Ueber die zum Bleichen der Leinwand dienenden Aschen des Handels. (E. Feray [3]).

1) Allg. Chem. Ztg. 1, 348. C. Bl. 1878, 157.
2) Berl. Ber. 11, 717.
3) Monit. scient. 8, 689.

Digitized by Google

Caesium und Rubidium. Vorkommen. A. Cossa[1]) untersuchte den natürlichen Alaun von Vulcano und fand in demselben relativ grosse Mengen von Caesium, Rubidium, Thallium und Lithium, welche wahrscheinlich ebenfalls als Alaun vorhanden sind. Die Gesteine über den Alaunlagern scheinen die Quelle für diese Metalle zu bilden, welche letztere durch die sauren Dämpfe den Silicaten entzogen werden.

Die von Stolba angegebene Methode zur Trennung des Caesiums von Rubidium mittelst Zinnchlorid liefere ungenügende Resultate; Antimonchloridlösung sei weit vorzuziehen. Aus der salzsauren Lösung scheide sich Caesium-Antimonchlorid fast völlig aus, während das Rubidium ganz in Lösung bleibe.

Caesium und Rubidium wurde von Br. v. Radziszewski[2]) im Wasser der Wandaquelle in Szczawnica mittelst des Spectroscopes gefunden.

Doppelchloride. Der beim Vermischen von Caesiumchlorid mit Palladiumchlorür entstehende Niederschlag lässt sich aus wässriger Lösung durch Verdunsten in Krystallnadeln überführen, welche nach Richard Godeffroy[3]) Caesium-Palladiumchlorür, $PdCl^2 \cdot 2CsCl$, sind.

Aus Manganchlorür und CsCl entsteht das Doppelchlorür $MnCl^2 \cdot 2CsCl$ als krystallinischer Niederschlag, während aus der Lösung ein Calcium-Manganchlorür von der Formel $2(MnCl^2 \cdot 2CsCl) + 5H^2O$ krystallisirt. Ersteres Salz geht beim Auflösen und Verdunsten in das rosenrothe Salz $MnCl^2 \cdot 2CsCl + 3H^2O$ über. — Mit Goldchlorid wurde das Doppelsalz $AuCl^3 \cdot CsCl$ erhalten.

Rubidiumchlorid liefert mit Manganchlorür röthliche Krystalle des Doppelsalzes $MnCl^2 \cdot 2RbCl + 3H^2O$. Concentrirte Salzsäure scheidet aus der Lösung das Salz in wasserfreiem Zustand aus. Mit Cadmiumchlorid wurden die Doppelsalze $CdCl^2 \cdot 2RbCl$; $(CdCl^2 \cdot RbCl)^6 + 3H^2O$; und $(CdCl^2 \cdot RbCl)^4 + H^2O$ erhalten. Mit Quecksilberchlorid die Salze: $HgCl^2 \cdot 2RbCl$; $HgCl^2 \cdot 2RbCl + 2H^2O$; $(HgCl^2)^2 \cdot RbCl$; $HgCl^2 \cdot RbCl$. Goldchlorid lieferte das Salz $AuCl^3 \cdot RbCl$.

Pollucit (von Breithaupt Pollux genannt) aus Elba wurde von C. Rammelsberg[4]) neuerdings untersucht. Seine Analyse ergab 48,15 SiO^2, 16,31 Al^2O^3, 30,00 Cs^2O, 0,47 K^2O, 2,48 Na^2O und 2,59 H^2O. Hieraus berechnet sich eine andere Proportion der Bestandtheile, als Pisani angegeben hatte.

Ueber Rubidiumoxalat siehe bei Oxalsäure.

Natrium. Natriumamalgam ist nach Henry Napier

1) Gaz. chim. it. **8**, 235. Berl. Ber. **11**, 811. Z. anal. Ch. **17**, 350.
2) Arch. Pharm. [3], **13**, 271.
3) Arch. Pharm. [3], **12**, 47.
4) Berl. Ber. **11**, 194.

Digitized by Google

Draper[1]) durch Zufliessenlassen von Quecksilber zu unter Paraffin geschmolzenem Natrium leicht herzustellen. Vom erstarrten Amalgam kann das noch flüssige Paraffin abgegossen oder durch Petroleumäther entfernt werden.

Zur Bestimmung sehr kleiner Natriummengen in Kaliumsalpeter bedient sich Francis Castan[2]) eines Verfahrens, welches auf der Concentrirung der Natriumsalze aus einer grösseren Salpetermenge durch methodische Concentration der Mutterlauge beruht.

Chlornatrium wird nach S. Cloez[3]) schon bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehalt'gem Wasser, zum Theil in Natriumhydrocarbonat überführt, welches beim Eindunsten der Flüssigkeit neben Krystallen von Magnesiumcarbonat und Chlornatrium im Rückstand nachgewiesen werden konnte. Durch diese Reaction erkläre sich die grosse Menge von Chlormagnesium, welche sich ausser Soda in dem Wasser der Salzsee'n findet.

Glycerinnatronlösung. Ed. Donath[4]) theilte über das eigenthümliche Verhalten von Glycerinnatronlösung einige Versuche mit.

An der Luft oxydirtes Manganhydroxydul löst sich in Glycerinnatronlösung mit tief kirschrother Farbe, ebenso der aus Manganlösungen und unterchlorigsaurem Natrium erhaltene Niederschlag. Gegen viele sauerstoffreiche Verbindungen wirkt Glycerinnatron reducirend, so wird Ni^2O^3 zu grünem $Ni(OH)^2$ reducirt. Glycerinammoniaklösung, die mit Salmiak versetzt ist, löst Nickelhydroxyd sofort zu blauer Oxydullösung, während Kobaltoxyd erst nach längerer Zeit etwas gelöst wird. Diese Reaction benützt Verf., um Nickel selbst in geringen Mengen neben Kobalt zu erkennen. Die Lösung wird mit Natriumhypochlorit oder Natronlauge und Brom oxydirt, dann der ausgewaschene schwarze Niederschlag mit jenen Lösungen geschüttelt und das Filtrat mit Ammoniumsulfid auf einen Nickelgehalt geprüft.

Kupferlösungen werden durch Glycerinnatronlösung nicht gefällt, wohl aber Cadmiumsalze; im Filtrat ist das Kupfer nach dem Ansäuern mit HCl durch H^2S zu erkennen. Diese Reaction eignet sich auch zur quantitativen Trennung beider Metalle. Zwei Beleganalysen sind beigefügt.

Bei der Trennung von Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd kann man statt der Weinsäure auch Glycerin mit Erfolg verwenden.

Natriumsulfat. Das aus einer bei 30° gesättigten Na-

1) Z. anal. Ch. **17**, 88. Ch. News **38**, 94.
2) Ann. chim. phys. **15**, 173.
3) Compt. rend. **86**, 1446.
4) Dingl. pol. J. **229**, 542.

Digitized by Google

triumsulfatlösung beim Erhitzen sich ausscheidende Salz, welches lange als wasserfrei angesehen wurde, besitzt nach einer von Julius Thomsen[1]) neuerdings bestätigten Beobachtung 1 Mol. H^2O. Das Salz verliert bei schwachem Erwärmen leicht sein Wasser. Die thermische Analyse zeigt, dass bei Aufnahme des ersten Wassermoleküls durch wasserfreies Sulfat eine weit grössere Wärmetönung eintritt, als bei der Aufnahme der übrigen 9 Moleküle.

Beim Schmelzen des zehnfach gewässerten Natriumcarbonats scheidet sich ein häufig als einfach gewässert angesehenes Salz aus, welches indess in Wirklichkeit 2 Mol. H^2O enthält, die es in trockner Luft leicht verliert. Die thermische Untersuchung zeigt, dass die beiden ersten Wassermoleküle nicht gleich stark gebunden sind.

Die Ammoniak-Soda-Frage wurde in verschiedenen Artikeln besprochen[2]).

Lithium. Bestimmung desselben. Nach C. Rammelsberg[3]) kann Lithium nicht nach der Mayer'schen, von Fresenius empfohlenen Methode, als phosphorsaures Lithium bestimmt werden, da der Niederschlag immer beträchtliche variable Mengen von Natrium enthält.

Vorkommen. Lithium und Thallium wies Fr. v. Kobell[4]) in einer Reihe von Zinkerzen durch das Spectroscop nach.

Das zum Auslaugen der weissen Erde aus der Solfatare Puzzuoli's benützte Wasser hinterlässt nach S. de Luca[5]) beim Einkochen eine lithiumhaltige, amorphe Masse; ebenso zeigt das in dem alten Krater der Solfatare gesammelte, warme Wasser Lithiumgehalt, welcher den trachytischen Erden der Solfatare entstammt.

Petalit u. Pollucit von Elba wurden von C. Rammelsberg[6]) analysirt.

Ammoniumverbindungen. Zur Demonstrirung der Dissociation des Salmiaks als Vorlesungsversuch empfahl C. Böttinger[7]) den Salmiak in einer Kugelröhre von schwerschmelzbarem Glas zu erhitzen, dann die Röhre zu neigen und oben rothes und unten blaues Lakmuspapier einzuführen.

Ammoniumnitrat. Ueber Bildung von Ammoniumnitrat beim Verdampfen von Wasser (P. Freda[8]).

Salpetersaures Ammonium schmilzt, nach S. Pickering[9]), bei 165—166°, nicht, wie Gmelin angibt, unvollständig

1) Berl. Ber. **11**, 2042.
2) Chemik. Ztg. 1878, 73. Dingl. pol. J. **228**, 87.
3) Ch. Soc. J. 1879, 18.
4) Münch. Ber. 1878, 552.
5) Compt. rend. **87**, 174.
6) Berl. Monatsber. 1878, 9. Berl. Ber. **11**, 195.
7) Berl. Ber. **11**, 2004.
8) Berl. Ber. **11**, 1385.
9) Ch. News **38**, 267.

Digitized by Google

bei 56° und völlig bei 108°. Bei 185° (nicht 250°) [Miller] zersetzt es sich in Stickoxydul.

Ammoniumnitrat lässt sich nach Berthelot[1]) bei einer 180° nicht übersteigenden Temperatur nach Art der Benzoësäure sublimiren.

Dampfdichte des Ammoniumsulfids. G. Salet[2]) beschrieb einen zur Beobachtung etwaiger Contraction beim Mischen zweier Gase geeigneten Apparat, welcher aus 2 graduirten, durch einen Hahn communicirenden Röhren besteht, die über Quecksilber abgesperrt sind und sich durch ein Dampfbad erhitzen lassen. Beim Zusammenbringen von 1 Vol. H^2S und 1 oder 2 Vol. NH^3 trat keinerlei Contraction ein.

Unverwittertes, durchscheinendes Ammoniumcarbonat entsprach nach der Analyse H. Vogler's[3]) ungefähr der Formel $NH^4HCO^3 \cdot CO^2 2NH^3$. Die verwitterte Substanz ist dagegen sehr annähernd NH^4HCO^3.

Hydroxylamin. Ueber die Oxydation des Hydroxylamin's zu Salpetersäure mittelst Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung berichtete G. Bertoni[4]) und bezeichnete die Reaction als so einfach und glatt verlaufend, dass sie sich dazu eignen möchte, das Hydroxylamin mit Kaliumpermanganat volumetrisch zu bestimmen. Die Frage, ob sich nicht als Zwischenproduct salpetrige Säure bildet, prüfte Vf. durch Zusatz von einer zur Salpetersäurebildung ungenügenden Menge von Permanganat zu der Lösung des Hydroxylaminsalzes (Sulfat); in der That gab die vom Mangan befreite Lösung auf Zusatz von Jodkaliumstärke die Reaction der salpetrigen Säure.

Alkali-Erdmetalle.

Barium. Flüchtigkeit. Bei sehr heftigem Glühen von Kalk, Baryt oder Strontian mit Aluminium und Soda beobachtete J. W. Mallet[5]) einen geringen Verlust an CaO, BaO oder SrO, welchen er einer stattgefundenen Reduction der Oxyde und Verflüchtigung der Metalle zuschreibt. Mit dem Spectroscop waren bei sehr hoher Temperatur in der dem Ofen entsteigenden Kohlenoxydflamme die Linien der erwähnten Metalle wahrzunehmen.

Baryt, Strontian und Kalk in fast mikroscopischen Krystallen erhielt G. Brügelmann[6]), welcher seine früheren Versuche fortgesetzt und nun auch Porzellantiegel benutzt hat.

1) Arch. Ph. [3], **12**, 173.
2) Compt. rend. **86**, 1080.
3) Z. anal. Ch. **17**, 451.
4) Archivio di Medicina Veterinaria. Milano. **2**, fasc. 5; Monitore dei Farmacisti Nr. 7. Januar 1878.
5) Ann. Ch. **190**, 62.
6) Pogg. Ann. **4**, 277. C. Bl. 1878, 515.

Digitized by Google

Bariumnitrat krystallisirt nach W. J. Lewis[1]) tetartoëdrisch.

Ueber Ursprung und Vorkommen der Barium- und Strontiummineralien, welche den Felsen des Primordialbodens entstammen sollen, berichtete L. Dieulafait[2]) in ausführlicher Abhandlung. Vf. folgert weiterhin, dass auch die mit jenen Mineralien vorkommenden Erze (Mn, Pb und Zn) gleichen Ursprungs seien.

Isambert[3]) stellte Versuche an über die Dissociation des Bariumcarbonats, welches mit Kohle erhitzt, sehr leicht seine Kohlensäure als Kohlenoxyd abgibt. Bei der Hitze eines Ofens à réverbère entlässt Bariumcarbonat in der That Kohlensäure-Anhydrid. Wird ein inertes Gas über das erhitzte Carbonat geleitet, so entweicht Kohlensäure, und zwar betrug der Rechnung nach bei Stickstoff (derselbe enthielt 3% CO^2 und 1 Liter passirte in 86 Minuten) die Tension der Kohlensäure 22 mm. Quecksilber.

Calcium. Die Löslichkeit des Kalks in Wasser wurde von A. Lang[4]) neuerdings bestimmt und zwar bei Temperaturen von 0^0 bis 100^0 für Kalk aus gefälltem Carbonat, aus Marmor und aus zum Glühen erhitztem Hydrat. Die verschiedenen Producte zeigten nicht ganz gleiche Löslichkeit. Die schon von Dalton beobachtete Thatsache, dass bei höherer Temperatur weniger Kalk gelöst wird, fand sich vollkommen bestätigt. Das über 60^0 krystallisirte Hydrat besitzt dieselbe Zusammensetzung (CaH^2O^2), Dichte (2,236) und Krystallform wie das bei gewöhnlicher Temperatur gebildete Hydrat. Kalklösung verliert beim Filtriren durch Papier einen Theil des Kalks, welcher vom Papier absorbirt wird.

Chlorcalcium. Wasserabgabe desselben. W. Müller-Erzbach[5]) beobachtete, dass Aetznatron bei einer zwischen 13 und 20^0 schwankenden Temperatur im Verlauf einiger Monate im Stande ist, aus starrem, wasserhaltigem Chlorcalcium, welches sich mit ihm in einer communicirenden Röhre befindet, Wasser aufzunehmen. Hiernach würde ein vollständiges Trocknen von Gasen durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein.

Chlorkalk. F. Hurter's[6]) Abhandlung über die Technologie des Chlorkalks wurde früher [7]) erwähnt.

Chlorkalk und Salmiak wirken nach Th. Salzer[8]) beim Zusammenmischen lebhaft, ja sogar manchmal explosionsartig aufeinander. Es entweichen Nebel und ein explosibles Gas. Auch

---

1) Groth Z. **2**, 64.
2) Ann. chim. phys. **15**, 540. Compt. rend. **87**, 934.
3) Bull. soc. chim. **30**, 500. Compt. **86**, 332.
4) Ann. chim. phys. **14**, 145. Compt. rend. **86**, 333. Bull. soc. chim. **30**, 500.
5) Berl. Ber. **11**, 409.
6) Monit. scient. **8**, 1075.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 57.
8) Dingl. pol. J. **230**, 418.

Digitized by Google

Salmiakgeist zersetzt den Chlorkalk lebhaft; eine Explosion wird aber in beiden Fällen nicht durch Terpentinöl oder Stoss veranlasst, wesshalb Chlorstickstoff nicht die Explosionsursache zu sein scheint. Da Calciumoxychlorid mit Salmiak zusammengerieben Ammoniak entwickelt, trockner fast 38procentiger Chlorkalk aber nicht, so ist diess als ein Beweis anzusehen, dass dieser Chlorkalk kein Calciumoxyd oder Oxychlorid enthält. Bei Zusatz von Wasser trat Reaction ein, und die entweichenden Gasblasen zerplatzten unter schwachen Detonationen. War aller Chlorkalk zersetzt, so konnte in der Flüssigkeit Salpetersäure nachgewiesen werden.

Calciumsulfat. Beim Brennen des Gypses beobachtete Ed. Landrin [1]), dass fein gevulverter Gyps nach derselben Operation mit Wasser weit langsamer erstarrt, als erhitzt gewesene Gypsstücke. Die Ursache liege in der stärkeren Einwirkung der Hitze auf das Gypspulver und in der That zeige der Gyps ein um so langsameres Erstarren je länger er der Temperatur des Gypsofens ausgesetzt war. An der Luft nimmt gebrannter Gyps allmählig 7—8% Wasser auf, aber nicht mehr und befindet sich dann in sehr brauchbarem Zustand.

Calciumdoppelsulfate. R. Fassbender beschrieb vor 2 Jahren [2]) ein Salz $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 \cdot 2KCl + H^2O$, gibt aber neuerdings [3]) an, dass das vermeintliche Doppelsalz ein Gemenge war.

Das Salz $CaSO^4 \cdot KNH^4SO^4 + H^2O$ wird erhalten, wenn man eine concentrirte Ammoniumsulfatlösung mit Gyps sättigt und Kaliumsulfat im Ueberschuss einträgt. Aus der zweckmässiger Weise zuvor zu erwärmenden Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten jenes Salz aus, welches auch durch Digestion des Salzes $CaSO^4 \cdot K^2SO^4 + H^2O$ mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung, sowie bei der Digestion von Gyps mit Kalium- und viel Ammoniumsulfat entsteht. Analoge Natriumsalze konnten nicht erhalten werden und aus den erwähnten Doppelsalzen wird durch Zusatz von Natriumsulfatlösung krystallisirter Gyps abgeschieden. Gesättigte Lösungen von NaCl, NH^4Cl, NH^4NO^3 und $NaNO^3$ verhalten sich ebenso.

Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Zusatz eines anderen Salzes (z. B. $MgSO^4$) die Löslichkeit des Calciumsulfats vermindert, so scheidet sich dieses bei gewöhnlicher Temperatur stets als krystallisirter Gyps aus, während aus kochenden Lösungen in jenem Fall immer Anhydrid gefällt wird. Am schönsten gelingt der Versuch mit einer mit Gyps gesättigten Kochsalzlösung und Magnesiumsulfat. Die Art der Krystalle ist unter dem Mikroscop leicht zu unterscheiden.

1) Compt. rend. **87**, 245.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 55.
3) Berl. Ber. **11**, 1968.

Digitized by Google

Calciumcarbonat und Ammoniumoxalatlösung setzen sich nach Watson Smith [1]) um unter Ammoniakentwicklung. Natriumoxalatlösung und Calciumcarbonat zeigen ebenfalls Umsetzung, die aber auch bei längerem Kochen nicht vollständig wird.

Calciummineralien. Thaumasit nannte Nordenskiöld [2]) ein in den Minen von Bjelke zu Areskustan gefundenes Mineral von der Formel $CaSiO^3 \cdot CaSO^4 \cdot CaCO^3 + 14H^2O$.

C. U. Shepard [3]) beschrieb ein neues Mineral, Pyrophosphorit, bestehend aus fast reinem Calciumpyrophosphat. Das Mineral ist weiss. Spec. Gew. 2,50—2,53, Härte 3—3,5.

Ueber zwei Lager von Calciumphosphat in den Vogesen berichtete P. Guyot [4]).

Pandermit, ein wasserhaltiges Calciumborat aus Panderma am schwarzen Meer. (G. vom Rath [5]).)

Magnesium. Stickstoffmagnesium bildet sich in beträchtlicher Menge nach J. W. Mallet [6]) bei der Verbrennung von Magnesium bei beschränktem Luftzutritt. Füllt man einen Porcellantiegel zu einem Drittel mit Magnesiumpulver, erhitzt mässig und entzündet die oberste Schicht mittelst eines rothglühenden Drahtes, so bestehen über 27 Proc. der resultirenden Masse aus Mg^3N^2.

Ammonium-Magnesiumsulfat beobachtete M. Glasenapp [7]) in Form stalaktitenartiger Krystallbildungen an der Decke eines Raumes, über welchem gebrauchte Laming'sche Masse aufgeschichtet und mit Wasser übergossen worden war. Die Entstehung jenes Salzes ist durch die Anwendung eines magnesiumreichen Kalks bedingt.

Magnesiumcarbonat, künstliches oder natürliches, reagirt nach Pichard [8]) auf Lakmus alkalisch; natürliche magnesiumhaltige Silicate ebenfalls, wenn der Magnesiagehalt auch nur einige Tausendstel beträgt. Die natürlichen Silicate des Mg, K Na und Ca reagiren dagegen stets neutral.

R. Fresenius [9]) stellte durch besondere Versuche fest, dass der im Hunyadi-János-Bitterwasser enthaltene, die alkalische Reaction veranlassende Körper Magnesiumcarbonat ist.

Natürlich gebildete, mehr wie 1 cm. grosse Epsomitkrystalle (Magnesiumsulfat) fand P. de Rouville [10]) im Dép. de l'Hérault.

Magnesiaalaun von Negros (Philippinen). (A. Frenzel [11]).)

1) Arch. Pharm. [3] **13,** 164.
2) Compt. rend. **87,** 313.
3) Sill. amer. J. **15,** Jan. 1878.
4) Compt. rend. **87,** 333.
5) N. J. Min. 1878, 74.
6) Ch. News **38,** 39.
7) Dingl. pol. J. **227,** 196.
8) Compt. rend. **87,** 797. Ann. chim. phys. **15,** 529.
9) Z. anal. Ch. **17,** 461.
10) Compt. rend. **87,** 703.
11) Groth Z. **2,** 629.

Digitized by Google

Pyrophosphorit von Westindien. (C. U. Shépard [1]).)

Beryllium. Specif. Wärme. E. Reynolds [2]) fand die spec. Wärme des Berylliums, welches aus Beryllium-Kaliumfluorid erhalten worden war, zu 0,642. Es wurden noch andere Doppelsalze des Berylliums dargestellt.

Ueber dasselbe Thema wurde von L. F. Nilson und Otto Petterson [3]) eine umfangreiche Abhandlung veröffentlicht, welche gleichzeitig über Darstellung und Eigenschaften des Metalls einige Mittheilungen machten. Berzelius' Ansicht, dass dem Berylliumoxyd die Formel Be^2O^3 zukommt, ist zwar niemals widerlegt worden, allgemein hat man aber in neuerer Zeit dem Oxyd die Formel BeO zugetheilt, nachdem Awdejeff gezeigt hatte, dass sehr viele Berylliumverbindungen dann einfacher geschrieben werden können. Reynold's Bestimmung der spec. Wärme des Metalls ergab für Be das Atomgewicht 9,4 und somit wäre Beryllium ein zweiwerthiges Metall. L. F. Nilson und Otto Pettersson [4]) stellten Beryllium durch Glühen von aus Smaragd gewonnenem Chlorberyllium mit Natrium in einem eisernen Gefäss bei Luftabschluss her (da electrolytische Versuche erfolglos blieben) und erhielten das Metall in meist mikroscopischen Kryställchen, welche indess noch 0,99 SiO^2, 2,08 Fe und 9,84 Beryllerde enthielten. Das beobachtete und nach Abzug der fremden Stoffe berechnete specifische Gewicht des reinen Berylliums ergab sich zu 1,64. Die spec. Wärme wurde im Bunsen'schen Eiscalorimeter bestimmt, zuvor aber die spec. Wärme der Beryllerde festgestellt. Dieselbe wurde zu 0,2471 zwischen 0—100° C. gefunden (Hermann gab 0,2637 an). Die spec. Wärme der dem Metall beigemischten fremden Stoffe wurde in Abrechnung gebracht und für das Beryllium die Zahl 0,4079 (Mittel aus 4 Versuchen) gefunden. Darnach ist sein Atomgewicht = 13,8 und das Oxyd ist Be^2O^3. Das Beryllium gehört also zur Aluminiumgruppe.

Zu dieser Schlussfolgerung machte Lothar Meyer [5]) einige Bemerkungen und hebt hervor, dass in der von Mendelejeff und ihm entwickelten Classification der Elemente das Beryllium als dreiwerthiges Element (Be = 13,8) zwischen C und N zu stehen käme, eine Stelle, wohin ein dreiwerthiges metallisches, ziemlich schwer schmelzbares Element nicht passt. Höchst wahrscheinlich ist das Aequivalentgewicht des Berylliums (4,6 aeq. 1H) — im Falle letzteres wirklich dreiwerthig ist — von Awdejew zu hoch gefunden worden; dann wäre jenes Atomgewicht nicht 13,8, sondern jeden-

1) Groth Z. **2,** 194.

2) Berl. Ber. **11,** 1835.

3) Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsal. Ser. III. in deutscher Sprache.

4) Berl. Ber. **11,** 381. Compt. rend. **86,** 823. Ann. chim. phys. **14,** 426. Pogg. Ann. **4,** 554.

5) Berl. Ber. **11,** 576.

Digitized by Google

falls kleiner als C und grösser als B, also etwa 11 bis 11,5. Dann würde das Beryllium das erste Glied der Aluminiumgruppe bilden und Bor wäre dann als Anfanggsglied einer besonderen Gruppe anzusehen. Eine neue Bestimmung des Aequivalentgewichts des Berylliums wäre somit von grossem Werth. Der Umstand, dass bei Annahme des Oxyds Be^2O^3 nach Nilson und Pettersson sich für die Atomwärme des Sauerstoffs eine auffallend kleinere Zahl berechnet als aus anderen Sesquioxyden, regt die Frage an, ob die Beobachtungen der erwähnten Chemiker nicht vielleicht einen constanten Fehler enthalten könnten.

B. Brauner[1]) hebt hervor, dass die Atomwärme einiger Elemente z. B. B, C, Mg etc. bei niederer Temperatur eine kleinere ist, als dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspricht und dass es daher nicht unwahrscheinlich ist, dass dem Beryllium (9,2) eine Atomwärme von nur 3,8 zukomme. Das von Mendelejeff und Loth. Meyer aufgestellte System der Elemente würde durch Be = 13,8 stark erschüttert werden, da dann das Atomgewicht des Berylliums mit dem des Stickstoff fast zusammenfällt. Vf. hält die Frage über das Atomgewicht des Berylliums erst dann für gelöst, wenn die Dampfdichte einer flüchtigen Verbindung desselben festgestellt worden ist.

L. F. Nilson und Otto Petersson[2]) erwiderten auf die Einwände L. Meyer's und drückten in erster Linie ihre Zweifel an der Zuverlässigkeit der Reynolds'schen Atomgewichtsbestimmung des Berylliums aus. Reynolds verwandte nur 0,092 gr. Substanz, deren Reinheit sehr fraglich und nicht geprüft sei, zur Bestimmung der spec. Wärme. L. Meyer's Wunsch, eine neue Aequivalentbestimmung des Berylliums auszuführen, wollen die Vff. erfüllen, obwohl sie der Ansicht sind, dass die Arbeiten von Awdejew und Weeren richtig sind.

Bezüglich der Atomwärme des Sauerstoffs heben die Vff. hervor, dass dieselbe gerade in denjenigen Sesquioxyden, welche der Beryllerde am nächsten stehen, nämlich den Gadolinit- und Ceriterden, überhaupt noch völlig unbekannt sei.

Nachweisung des Berylliums. Nach C. Rössler[3]) bildet sich bei Zusatz von Ammoniumphosphat zu Beryllösungen ein Niederschlag, welcher sich in Salzsäure löst. Wird nun NH^3 zugefügt und gekocht, so wird der jetzt entstehende voluminöse Niederschlag plötzlich krystallinisch. Ein ebenso erhaltener Thonerdeniederschlag wird dagegen nicht krystallinisch. Bei Zusatz von Citronensäure gibt Thonerde gar keine Fällung, Beryllium liefert aber

1) Berl. Ber. **11**, 872.
2) Berl. Ber. **11**, 906.
3) Z. anal. Ch. **17**, 148.

Digitized by Google

unverändert den Niederschlag, wenn nicht zuviel Thonerde in Lösung ist. Bei viel Thonerde ist diese erst nach dem Mitscherlich'schen Verfahren grösstentheils abzuscheiden. Das Krystallinischwerden des Beryllium-Ammoniumphosphates bestätigt die Zugehörigkeit des Berylliums zur Magnesiumgruppe.

Erdmetalle.

Aluminium. Ueber die Verwendung des Aluminiummetalls berichtete Clemens Winkler [1]).

Die schon vor Jahren von Cossa [2]) beobachtete Oxydationserscheinung des Aluminiumamalgams an der feuchten Luft war von Carl Jehn [2]) und A. Henze und auch von Casamajor als neue Beobachtung publicirt worden. Jehn bespricht dasselbe Thema nochmals [3]), ohne etwas wesentlich Neues hinzuzufügen. Henze [4]) betrachtet als Ursache die electrolytische Zerlegung des Wassers.

Das Verhalten des Aluminiumbromids und -chlorids gegen aromatische Kohlenwasserstoffe wurde von Gustavson [5]) eingehend studirt; dabei wurden flüssige Verbindungen von der Formel $Al^2Br^6 . 6C^6H^6$ und $Al^2Br^6 . 6C^7H^8$ etc. erhalten.

Schmelzung von Thonerde. Merz [6]) berichtete über einige Versuche in einem mit Thonerde ausgekleideten und in Wasser stehenden Platintiegel Thonerde in etwas grösserer Menge durch die gewöhnliche Knallgasflamme, wie sie für Vorlesungszwecke dient, zu schmelzen. Vf. glaubt, dass sich unter Anwendung eiserner Gefässe und hinreichend kräftiger Flamme in grossem Massstab solche Schmelzungen von Thonerde und anderer schwer schmelzbarer Stoffe ausführen lassen, was z. B. in Bezug auf künstliche Erzeugung von Edelsteinen von praktischer Bedeutung werden könne.

Die Abhandlung von Fresny und Feil [7]) über die künstliche Herstellung von Korund, Rubin und krystallisirter Silicate wurde früher besprochen [8]).

Ueber Ultramarinverbindungen liegt eine sehr umfangreiche Literatur vor.

Arthur Lehmann [9]) nimmt bei der Berechnung einer Reihe von Ultramarinformeln an, der bei der Zersetzung des Ultramarins

1) Dingl. pol. J. **230,** 159.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 71.
3) Berl. Ber. **11,** 360. Arch. Pharm. [3]. **12,** 126.
4) Dingl. pol. J. **227,** 277.
5) Berl. Ber. **11,** 1841.
6) Berl. Ber. **11,** 520.
7) Monit. scient. **8,** 106.
8) Janresb. f. r. Ch. 1877, 69.
9) Berl. Ber. **11,** 1961.

Digitized by Google

durch Säuren als H^2S entweichende Schwefel sei mit Na zu Na^2S zusammenzustellen; der als Säuren des Schwefels auftretende S wird einfach als Natriumsulfat berechnet und der sich als Schwefelmilch abscheidende Schwefel als additioneller Schwefel betrachtet. Gestützt auf R. Hoffmann's Analysen berechnet der Verfasser das »Endproduct Blau« als $2\begin{matrix}Na^2O\\Na^2O\end{matrix}\rangle S+3Al^2Si^2O^7$ unter der Annahme, dass im »Endproduct Blau« gar kein als Na^2S zu berechnender Schwefel vorhanden wäre. Analog betrachtet der Verf. das weisse Ultramarin als $2\begin{matrix}Na^2S\\Na^2S\end{matrix}\rangle S+3Al^2Si^2O^7$ und Grün als $2\begin{matrix}Na^2S\\Na^2O\end{matrix}\rangle S+3Al^2Si^2O^7$. Was bei den Analysen sich an Na^2O und $Al^2Si^2O^7$ mehr findet, wird als Verunreinigung angesehen, doch sind keinerlei Beweise für die Richtigkeit jener Formeln beigefügt.

Vf. führte einige Versuche über die partielle Zersetzung des blauen und grünen Ultramarins durch unzureichende Salzsäuremengen aus und fand, dass keine Thonerde, sondern nur Natron ausgezogen wird. Aus dem Rückstand wird durch kochende Sodalösung keine Kieselsäure ausgezogen.

Dämpfe von Schwefelsäure-Anhydrid verwandeln erhitztes Ultramaringrün in Blau, welches sich von dem Fabrikblau dadurch unterscheidet, dass die Menge des α-Schwefels (als H^2S entweichend) nur 0,9 Proc. beträgt und also ganz gegen den additionellen Schwefel (β) (6 Proc.) zurücktritt. Hierdurch ist der Vf. zu der Ansicht gelangt, dass im »Endproduct Blau« S α gänzlich fehlt.

Beim »Grünmachen« von Blau durch Na^2S werde Schwefel aufgenommen und das Na^2S wirke nur als Reductionsmittel. Vf. ist der Ansicht, dass seine Versuche nicht entscheiden, ob die Natriumverbindung und die thonähnliche Verbindung in den von ihm angegebenen Verhältnissen im Ultramarin vorhanden sein müssen.

Vf. ist bemüht, die hypothetischen Gruppen $\begin{matrix}Na^2S\\Na^2S\end{matrix}\rangle S$; $\begin{matrix}Na^2O\\Na^2S\end{matrix}\rangle S$ und $\begin{matrix}Na^2O\\Na^2O\end{matrix}\rangle S$ als isolirbare Substanzen darzustellen, gibt aber »aus praktischen Gründen« die Aufsuchung derselben frei.

Rud. Rickmann[1]) fand im Ultramarinweiss 4,06 Proc. S der als H^2S und 1,66 Proc. S, der als solcher bei Zersetzung durch Säure abgeschieden wird. Die geringe Menge des letzteren veranlasst Natriummonosulfid im Ultramarinweiss anzunehmen. Aus der Analyse lässt sich die annähernd stimmende Formel $2[Na^2Al^4(SiO^4)^2]Na^2S$ berechnen. Da die Anzahl der Na^2S-Moleküle verschieden sein und

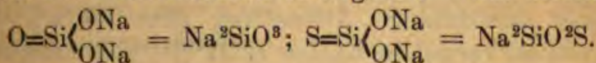
1) Berl. Ber. 11, 2013.

Digitized by Google

bis zu 2 Mol. auf 1 Mol. Silicat steigen könne, so habe das ideale Ultramarinweiss die Formel $Na^2Al^2(SiO^4)^2 . 2Na^2S$, oder da das Aluminiumsilicat durch Natriumsilicat ersetzt werden könne, so komme dem idealen (idealsten?) Ultramarinweiss die Formel $2Na^2SiO^3 . Na^2S$ zu, d. h. es sei eine aluminiumfreie Verbindung.

Die Blaubildung (z. B. durch Glühen des Weiss in Chlorwasserstoffgas) erklärt Vf. durch den Austritt von 2 Atom. Natrium (Versuch 6,60 Proc. statt 7,09). Durch die Salzsäure wird ausser Natrium auch Aluminium entzogen und hierdurch werde Kieselsäure frei, welche im status nascendi das Natriumsulfid in Natriumsulfosilicat verwandle. Da mehrere Moleküle Na^2S mit 2 Mol. Doppelsilicat vorhanden sein könnten, veranschaulicht sich der Vf. den Bläuungsprozess durch eine Reihe von Gleichungen und gelangt so (in einer dem Ref. nicht recht erklärlichen Weise) zu der Formel Na^2SiO^2S, einem einfachen Natriumsulfosilicat, welches für die ideale Form des Ultramarinblaus erklärt wird. Verf. versuchte diese Verbindung isolirt darzustellen, ist aber bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultat gekommen. Indess gibt er Folgendes an: »Glüht man vorsichtig ein Gemenge von Na^2S und Na^2SiO^3 und erhitzt das Glühproduct in Salzsäuregas, so erhält man ein Product, welches in seinen Eigenschaften vollständig mit dem Ultramarinblau identisch ist.«

Das der Formel nach überflüssige Aluminiumsilicat diene als Mittel, um der Sinterung und Zersetzung vorzubeugen. Die innere Constitution des idealen Ultramarinblau's lasse sich sehr leicht aus der Constitution des Natriumsilicats in folgender Weise ableiten:



$$O{=}Si\langle{}^{ONa}_{ONa} = Na^2SiO^3; \quad S{=}Si\langle{}^{ONa}_{ONa} = Na^2SiO^2S.$$

Jul. Philipp hatte aus seinen Versuchen [1]) den Schluss gezogen, dass das grüne Ultramarin sich vom blauen nur durch eine sehr geringe Menge chemisch oder mechanisch festgehaltenen Schwefelnatriums unterscheide. Vf. bringt nun [2]) eine Reihe von Bestimmungen der verschiedenen Formen des Schwefels, in welchen dieser bei der Zersetzung des grünen und des daraus auf verschiedene Weise erhaltenen blauen Ultramarins durch Salzsäure auftritt.

Beim grünen Ultramarin wird $S\alpha$ und $S\beta$ nahezu gleich, während beim blauen $S\beta$ drei- bis viermal grösser ist als $S\alpha$. Das durch Erhitzen des grünen Ultramarins mit Wasser oder Zinksulfatlösung erhaltene Hellblau (welches R. Hoffmann für nicht identisch mit dem Blau der Fabrikation hält) zeigte bei Zersetzung durch Salzsäure ein dem grünen Ultramarin gleiches Verhältniss der Schwefelverbindungen.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 61; 1877, 67. 2) Ann. Ch. **191**, 1. Monit. scient. 8, 509.

Digitized by Google

Durch öfteres Abdampfen des Grün mit Borsäure- oder Salmiaklösung wurde eine hellblaue Masse erhalten. Die Producte zeigten dieselben Verhältnisse der Schwefelverbindungen wie das ursprüngliche Grün.

Das auf trocknem Weg z. B. durch Glühen von Grün mit Salmiak erhaltene Product von intensiv dunkelblauer Farbe entsprach hinsichtlich der Schwefelverbindungen dem Blau der Fabrikation; ebenso das aus Grün durch Erhitzen in Chlorgas erhaltene blaue Ultramarin. Vf. hält es für wahrscheinlich, dass nicht etwa zwei verschiedene Arten von Blau existiren, sondern dass das auf nassem Weg aus dem Grün gebildete Blau feiner vertheilt und darum heller sei, als das auf trocknem Weg erhaltene und dass bei letzterem die Reaction (Entziehung von Na^2S) durch Nebenwirkungen und secundäre Ursachen getrübt und versteckt wird.

Beim Glühen von Blau in Wasserstoff verflüchtigte sich Schwefel und das Product nähert sich bezüglich der Schwefelverbindungen dem Grün. Bei stärkerem Glühen erhält es auch eine grünliche Farbe. Vf. sieht hierin eine wesentliche Stütze für die Ansicht, dass das verschiedene Verhältniss der Schwefelverbindungen in Blau und Grün hauptsächlich in dem Gehalt des Blau an Sauerstoffverbindungen des Schwefels begründet sei; sobald dieselben zerstört sind, verhalten sich Blau und Grün gleich.

Vf. glaubt, dass er durch seine Versuche genügend thatsächliches Material zur Begründung der bekannten Stein'schen Ansicht vom chemischen Gesichtspunkt aus geliefert habe.

In einer ausführlichen Abhandlung geht Reinhold Hoffmann [1]) von der Formel des Kaolins $H^2Al^2Si^2O^8 + aq$ oder $H^4Al^2Si^2O^9$ aus und betrachtet das bei der Aufschliessung desselben mit Soda resultirende Product als ausdrückbar durch die Formel $Na^2Al^2Si^2O^8$; tritt diesem Silicat noch Einfach-Schwefelnatrium zu, ein beim Glühen desselben mit Na^2SO^4 und Kohle wohl stattfindender Prozess, so resultirt das von Ritter beschriebene weisse Ultramarin, welchem hiernach die Formel $Na^2Al^2Si^2O^8 + Na^2S$ oder $Na^4Al^2Si^2O^8S$ zukomme. Dieser Formel zufolge müsste weisses Ultramarin bei der Zersetzung durch Säuren allen S als H^2S entwickeln, ohne Abscheidung von freiem Schwefel, die von R. erhaltenen weissen Ultramarine scheiden aber auf 3 resp. auf 2 At. S als H^2S noch etwa 1 At. Schwefel als solchen aus, was sich durch die Unmöglichkeit absoluter Reinheit der Substanz erklären lasse. Die angeführten Analysen differiren z. Th. von den theoretisch geforderten Zahlen bis zu 4 Proc., was nach Hoffmann eine vollständige Erklärung in der Annahme

1) Ann. Ch. **194**, 1.

Digitized by Google

finde, dass den Präparaten noch etwas aufgeschlossener Thon und etwas grünes Ultramarin beigemischt gewesen sei.

Wird dem weissen Ultramarin durch Cl oder O bei Gegenwart von Schwefel Natrium entzogen, so geht es über Gelb und Grün in blaues Ultramarin über. Ob das grüne Ultramarin ein chemisches Individuum ist, scheint zweifelhaft.

Im Ultramarinblau ergab die Jodmethode H.'s das Verhältniss des als H^2S auftretenden Schwefels zu dem in freiem Zustand abgeschiedenen wie 1 : 3, d. h. das vorhandene Natriumsulfuret wäre Na^2S^4.

Unter der Voraussetzung, dass die Blaubildung aus weissem Ultramarin nur auf einem Austritt von Natrium beruht, berechnet sich für das blaue Ultramarin die Formel $Na^{10}Al^8Si^8O^{32}S^4$. In dieser Formel ist der gesammte Schwefelgehalt des Ultramarins als Polysulfuret angenommen.

In der Reihe der kieselreichen Ultramarine, welche durch vermehrten Zusatz von SiO^2 zu den Materialien entstehen und die sich auch durch einen höheren Schwefelgehalt und einen violetten Farbton von dem Ultramarin der erst erwähnten Klasse unterscheiden, nimmt Vf. ein Silicat $H^6Al^2Si^3O^{12}$ oder $H^2Al^2Si^3O^{10}+2aq$ als Ausgangsobject an. Wird hierin der H durch Na ersetzt und 2 Mol. Na^2S beigefügt, so gelangt man zur Formel des noch unbekannten weissen Ultramarins der kieselreichen Reihe: $Na^6Al^2Si^3O^{10}S^2$.

Das Blau der kieselreichen Reihe denkt sich Vf. als entstanden durch Austritt von 6 At. Na aus 2 Mol. des hypothetischen weissen Ultramarins; die Formel $Na^6Al^4Si^6O^{20}S^4$ oder $2(Na^2Al^2Si^3O^{10})+Na^2S^4$ käme ihm dann zu.

Dem Blau der kieselreichen Reihe schliessen sich noch eine rothe und eine gelbe Verbindung an. Die neuerdings patentirten Verfahren zur Darstellung der rothen (rosarothen) und der gemischten violetten Ultramarine geben an, dass das blaue Ultramarin bei 150° von trockner HCl nicht verändert wird; bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft oder anderen Oxydationsmitteln ändert die Masse ihre Farbe durch Violett allmählig in Rosaroth. Es tritt Na aus und das Verhältniss $S\alpha : S\beta$ ist nun genau 1 : 4, d. h. dasjenige des Na^2S^5. Die Producte sind jedenfalls noch weniger als reine Verbindungen zu betrachten als das Grün und Blau. Vf. nimmt an, dass aus 5 Mol. kieselreichem Blau 2 At. Na austreten; es ergibt sich dann die Formel $5(Na^2Al^2Si^3O^{10})+2Na^2S^5$.

Für das gelbe Ultramarin, welches von Scheffer neben Roth als zufälliges Product bei der Blaufabrikation beobachtet wurde, habe Grünzweig eine zuverlässige (noch nicht veröffentlichte — Ref.) Methode gefunden. Die Verbindung liefert bei Zersetzung durch

Digitized by Google

Säuren nur S und H^2SO^4 und ist als Oxydationsproduct des blauen Ultramarins aufzufassen. Hoffmann gibt ihm die Formel $Na^6Al^4Si^6O^{24}S^3$.

Knapp und Ebel[1]) stellten zahlreiche Versuche über Ultramarinbildung an. Zunächst prüften sie die Bedingungen zur Entstehung der »Ultramarinmutter«, worunter das sog. Ritter'sche weisse Ultramarin verstanden wird.

Die von Gentele gegebene Vorschrift wurde nach verschiedenen Richtungen hin variirt, ohne durch Abänderung jenes Mengenverhältnisses ein besseres Product zu erzielen. Vff. discutirten weiterhin die Annahme von Schwefelsilicium, Schwefelaluminium u. s. w. im Ultramarin. Ein aus weissem Ultramarin durch Erhitzen in Chlorwasserstoffgas dargestelltes Blau gab bei der Zersetzung durch Säuren und Einleiten des entweichenden Gases in Bleichloridlösung nur Fällung von PbS, ohne dass SO^2 zu bemerken war.

Aus ihren Versuchen schliessen die Vff., dass die Sauerstoffverbindungen des Schwefels im Ultramarin unwesentlich seien, was auch von anderen Seiten schon ausgesprochen wurde. Das Blaubrennen der Ultramarinmuttersubstanz kann sowohl durch Rösten mit Schwefel, Ueberleiten von SO^2, durch Chlorate etc., als auch durch andere Säure-Anhydride z. B. SO^3 oder HCl, CS^2 und CO^2 bei beginnender Rothgluth erfolgen. Salmiak wirkt wegen des sich aus ihm spaltenden HCl.

De Forcrand und Ballin[2]) stellten nach der Angabe Heumann's gelbes Silberultramarin dar und prüften das Verhalten des Silberultramarins gegen Metallchloride, ohne zu wissen, dass Heumann[3]) diese Reaction bereits zum Gegenstand einer Publication gemacht hatte. Die Vff. liessen Silberultramarin mit Chlornatriumlösung längere Zeit kochen und fanden, dass Chlorsilber ausgezogen wird und eine blaugraue Masse, welche circa 15,30% Ag ergab (auf das angewandte Silberultramarin bezogen? Ref.). Die so erreichte Grenze der Substitution betrage drei Viertel des Silbers; ein Viertel könne in dieser Weise nicht herausgenommen werden, was sich durch eine gegentheilige Reaction erklären lasse, da z. B. Chlorsilber mit Wasser und Ultramarin gekocht aus letzterem NaCl ausziehe. Beim Schmelzen des auf nassem Weg (unvollständig, Ref.) regenerirten Ultramarins mit Kochsalz wurde das Silber durch theilweise Zersetzung der Substanz eliminirt. Beim Schmelzen des Silberultramarins mit KCl wurde bläulichgrünes Kaliumultramarin erhalten, mit $BaCl^2$ wurde ein braunes Product, mit $ZnCl^2$ ein violettes, mit $MgCl^2$ ein graues Product erhalten. Die Vff. nennen diese Producte

1) Dingl. pol. J. **229**, 69, 173.
2) Bull. soc. chim. **30**, 112.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 67.

Digitized by Google

Barium-, Zink- etc. Ultramarine, ohne indess nähere Angaben über ihre Zusammensetzung zu machen.

Violettes und rothes Ultramarin. Nach einem von J. Zeltner[1]) genommenen Patent wird auf 300° erhitztes Ultramarin (grün oder blau) durch Ueberleiten von Chlor in Halogenderivate überführt; in gleicher Weise veranlasst Schwefelsäure-Anhydrid bei 150° die Bildung eines röthlichen Sulfoderivats. Durch Behandlung der Producte mit Alkalilösungen wird hieraus violettes Ultramarin erhalten, welches ein Hydroxylderivat sein soll. Direct wird es erhalten beim Ueberleiten von Chlor und Wasserdampf. Auch beim Erhitzen von Ultramarin mit Salzen, welche Chlor und Wasser liefern, z. B. Salmiak und Nitrate, entsteht Violett, welches ein Hydroxyl-, bei Anwesenheit von Ammoniumssalzen ein Amidderivat wäre. Auch Chlorcalcium oder Chlormagnesium liefern violettes Ultramarin. Letzteres geht in Roth über, wenn es auf 130—150° erhitzt, der Wirkung von Salpetersäure ausgesetzt wird; verdünnte HNO^3 gibt tieferes Roth.

Nach R. Hoffmann geht weisses, grünes oder blaues Ultramarin beim Erhitzen unter Luftzutritt mit Salzen, welche bei hoher Temperatur Säure abgeben, in violette oder purpurrothe Farbstoffe über; ebenso wirken Säuren auf hocherhitztes Ultramarin.

Em. Guimet[2]) (Morel) und J. F. Plicque[3]) stritten um die Priorität für die »Idee«[4]), Selen zur Darstellung von Ultramarin statt des Schwefels anzuwenden.

Guimet's früher erwähnte[5]) Arbeit findet sich ausführlich auch in anderen Zeitschriften[6]); doch sind auch hier von dem erwähnten braunen, grünen, blauen, violetten, rothen und weissen Ultramarin keine Analysen mitgetheilt; dasselbe gilt von den weissen oder grauen Ultramarinen des Bariums, Lithiums und Magnesiums, sowie den mittelst Selen und Tellur erhaltenen Producten von verschiedenen Farben.

Mineralien. Dietrichit, ein neuer Alaun (? Ref.) aus Ungarn, von der Formel $ZnSO^4 + Al^2(SO^4)^3 + 23H^2O$. (v. Schröckinger[7]).

Unterscheidung ächter Türkise von nachgeahmten (J. J. Pohl)[8]).

Eine Anzahl Thonanalysen finden sich in Dingl. pol. J. **229**, 451 zusammengestellt.

---

1) Dingl. pol. J. **230**, 500.
2) Bull. soc. chim. **29**, 9.
3) Bull. soc. chim. **29**, 51, 99.
4) Bull. soc. chim. **29**, 150.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 68.
6) Bull. soc. chim. **29**, 99. Ann. chim. phys. **13**, 102. Monit. scient. **8**, 179.
7) N. J. Min. 1878. 652.
8) N. J. Min. 1878, 364.

Digitized by Google

Ueber die im Jahre 1462 in Betrieb gesetzten Alaunwerke von Tolfa gab G. Ponzi[1]) geschichtliche Notizen.

Eine Anzahl japanesischer Porzellanerden und daraus gefertigtes Porzellan wurden von Wurtz[2]) analysirt.

Bauxit wurde nach C. Bischof[3]) bei Mühlbach in der Nähe von Hadamar (Nassau) gefunden. A. Retzlaff[4]) veröffentlichte ebenfalls Analysen deutscher Bauxite.

Neue Metalle der Cergruppe. Lawr. Smith[5]) hatte im Sept. 1877 eine nunmehr publicirte Abhandlung über eine neue Erde aus der Cergruppe der Pariser Akademie vorgelegt. Die Aufschliessung des Samarskit aus Nord-Carolina wurde mittelst Flusssäure bewerkstelligt und festgestellt, dass Erden der Yttergruppe und der Cergruppe zugegen sind. Letztere werden durch gesättigte Kaliumsulfatlösung gefällt. Erstere bestehen zu $^2/_3$ aus Yttererde und $^1/_3$ Erbinerde. Die vorhandenen Erden der Cergruppe enthalten dagegen kein Cer, sondern etwa 1 Proc. des Minerals an Thorerde, etwas Didym und etwa 3 Proc. des Minerals einer neuen Erde, deren Beziehung zur hypothetischen Terbinerde Mosander's noch nicht sicher gestellt ist. Die neue Erde besitze ein Atomgewicht von 109, welches denjenigen des Ceroxyds (110), Lanthanoxyds (110) und Didymoxyds (112) nahe steht. Von den Erden der Yttergruppe unterscheidet sich die neue Erde durch ihr Verhalten gegen Kaliumsulfat; von Ceroxyd durch die Löslichkeit in sehr verdünnter Salpetersäure und in von Chlor durchströmter Alkalilauge; von Didym durch die Farbe und Abwesenheit der Absorptionsstreifen im Spectrum ihrer Lösungen, und von Lanthan unterscheidet sich die neue Erde ebenfalls durch die Farbe, durch grössere Zersetzlichkeit ihrer Salze durch Hitze und in Bezug auf die Krystallform.

Vf. gibt zur Trennung der Thorerde von allen übrigen Erden des Samarskit eine auf dem Verhalten der frisch gefällten Oxyde zu Alkalilauge und Chlor beruhende Methode an. Alle Oxyde werden gelöst ausser Thorerde (und Cererde, die in jenem Mineral jedoch nicht vorkommt).

In einer weiteren Mittheilung[6]) berichtete Vf., dass er die von J. L. Soret bei einer Untersuchung der Absorptionslinien im ultravioletten Theil des Spectrum der Gadoliniterden mit X bezeichnete Erde als die von ihm entdeckte ansehe. Marignac habe seine Erde und deren Nitrat geprüft und sie für identisch mit seiner Terbinerde gefunden; und Soret gab an, keinen Zweifel zu hegen an der

1) Berl. Ber. **11**, 153.
2) Arch. Ph. [3], **13**, 272. Americ. Chemist 1876, 220.
3) Dingl. pol. J. **228**, 93.
4) Dingl. pol. J. **229**, 274.
5) Compt. rend. **87**, 145.
6) Compt. rend. **87**, 148.

Digitized by Google

Identität der neuen Erde mit der Terbinerde Delafontaine's und der von ihm untersuchten Erde. Smith gab trotzdem dem der neuen Erde zu Grunde liegenden Metall den Namen **Mosandrium** (zu Ehren Mosander's).

Marignac[1]) selbst erwiederte, dass er bei der von ihm vorgenommenen Prüfung der Smith'schen neuen Erde keine genügende Ursache gefunden habe, sie als von der Terbinerde verschieden zu erklären. In keinem Fall könne sie jedoch identisch sein mit der von Soret und ihm im Gadolinit gefundenen und von Soret mit X bezeichneten Erde, welche sie für identisch mit der von Delafontaine im Samarskit entdeckten Erde hielten. Marignac verwirft die Unterscheidung der Ytter- und Cergruppe durch Fällung mit gesättigter Kaliumsulfatlösung. Das Sulfat der Smith'schen Erde löse sich in Kaliumsulfatlösung etwas wenn auch schwierig auf, was ein Charakteristikum für Delafontaine's Terbium sei. Die röthliche Farbe der Smith'schen Erdsalze rühre von Didymgehalt her, dagegen seien sie ein noch etwas reineres Terbiumpräparat als das seine, da sie im ultravioletten Spectrum nur schwach die eigenthümlichen Absorptionsstreifen zeigten, welche bei seinen roheren Gadolinitpräparaten stets zu finden wären, die aber bei den reinsten Terbiumsalzen nur schwach zu beobachten seien.

Marc Delafontaine[2]) erklärt seinerseits, dass die von Smith beschriebene Erde zu ungenau beschrieben sei, um sie von anderen Oxyden oder von Gemengen unterscheiden zu können. Jeder Chemiker, welcher den Scheidungsprozess Smith's ausführe, würde ein gelbes der Smith'schen neuen Erde gleichendes Product (mit Aequiv. = circa 109) erhalten, welches sich nach seiner (Delafontaine's) Methode spalten lasse in Terbinerde (75 bis 80 Proc.), Yttria, Erbinerde, Didym- und Philippiumoxyd (s. u.). Es sei kein Zweifel, dass das sog. Mosandrium identisch wäre mit dem Terbium. Der Name Mosandrium müsse daher aus der Liste der Elemente gestrichen werden.

J. Lawrence Smith[3]) antwortete auf die ihm entgegengehaltenen Einwürfe mit einigen auf die Prioritätsfrage bezüglichen Citaten, ohne neues thatsächliches Material zur Entscheidung der Sache beizubringen.

Ueber die Abscheidung des **Terbium's** aus dem Samarskit von Nord-Carolina machte Marc Delafontaine[4]) nähere Mittheilung, auf welche verwiesen werden muss. Terbiumformiat ist ein

1) Compt. rend. **87**, 281.
2) Compt. rend. **87**, 600.
3) Compt. rend. **87**, 831.
4) Ann. chim. phys. **14**, 238. Arch. sc. ph. nat. **61**, 273.

Digitized by Google

weisses, krümliches Pulver; das Acetat krystallisirt dagegen leicht in farblosen Prismen. Manche Reactionen würden das Terbium als ein Gemisch von Lanthan und Didym erscheinen lassen, aber die Bildung des Oxalat bei Gegenwart von viel Salpetersäure beweist die Abwesenheit bemerkenswerther Lanthanmengen, und das Spectroscop zeigt nur einen minimalen Didymgehalt, was die Farblosigkeit der Salze bestätigt. Das Terbium besitzt alle Eigenschaften des Erbiums von Mosander, nur ist als einziger wichtiger Unterschied das etwas höhere Atomgewicht des neuen Terbium hervorzuheben. Weiterhin erhielt Vf. aus dem Rückstand nach dem Ausziehen des Terbiums eine gelbe Erde, welche wahrscheinlich von den seither bekannten verschieden ist.

Die von Marc Delafontaine[1]) im Samarskit entdeckte vierte Erde der Yttergruppe ist gelb wie die Terbinerde, besitzt aber ein niedrigeres Aequivalentgewicht. Da dasselbe zwischen dem der Ytter- und der Terbinerde steht, so hätte die Substanz leicht ein Gemenge dieser beiden Erden sein können, was jedoch widerlegt werden konnte. Nachdem Soret's spectroscopische Prüfung diese Ansicht bestätigt hatte, erklärte Delafontaine die Substanz für die Erde eines neuen Metalls, dem er den Namen **Philippium** gab, zu Ehren seines Wohlthäters Phil. Plantamour.

Unter der Voraussetzung, dass die Philipperde ein Protoxyd ist, berechnet sich deren Aequivalent zu 90 bis 95. Bis jetzt gibt es noch kein Mittel, zu erkennen, ob die Philipperde völlig frei von Yttererde ist oder nicht; auch die Erbinerde konnte nicht ganz entfernt werden.

Das Philippiumformiat krystallisirt in glänzenden, rhomboïdischen Prismen, welche sich durch die Löslichkeitsverhältnisse von den Formiaten des Yttriums und Terbiums unterscheiden. Natrium-Terbiumsulfat ist in gesättigter Natriumsulfatlösung kaum löslich, während das correspondirende Philippiumsalz leicht löslich ist. Durch diese Reaction wurde die Extraction der Philipperde vereinfacht. Philippiumoxalat ist in Salpetersäure weniger löslich, als das Terbiumsalz, und löslicher als Yttriumoxulat. Philippiumnitrat wird beim Schmelzen dunkelgelb, während die Nitrate von Y und Tb farblos bleiben. Philipperde wird beim Glühen in Wasserstoff gebleicht und beim Erkalten an der Luft wieder gelb. — Concentrirte Philippiumsalzlösungen zeigen im Indigo ($\lambda = 450$ ungefähr) ein kräftiges Absorptionsband, welches bei den Lösungen von Tb, Y und Er fehlt. Hierdurch bestätigt sich die Voraussicht Soret's, dass diese Linie einem seither unbekannten Metall

1) Compt. rend. 87, 559.

Digitized by Google

angehöre. Noch einige andere Linien sind zu beobachten, die theils dem Erbium angehören, theils noch nicht genügend identificirt sind. Als das Spectroscop durch ein blaues Glas gegen die Sonne gerichtet wurde, zeigte sich in Terbiumlösungen im Violett ($\lambda = 400—405$) ein schwaches Absorptionsband; dass dasselbe dem Terbium wirklich zugehört, dürfte zweifelhaft sein; es könnte vielleicht noch einem unbekannten Element entstammen.

In Anschluss an die von Delafontaine angezeigte Entdeckung eines neuen Elementes, Philippium, theilt W. S. Brown[1]) mit, dass die von ihm bei der Analyse eines Sipylites erhaltenen Yttererden in salzsaurer Lösung ein äusserst charakteristisches Absorptionsspectrum gaben, welches aus 13 verschiedenen Bändern bestand, deren Stellung im Spectrum von der der Didymsalze verschieden war. Ein Band in Roth gab $\lambda = 6705$, ein anderes in Blau $\lambda = 4580—4490$. Letzteres stimmt mit dem charakteristischsten des Philippiumspectrums überein.

C. Marignac[2]) schied aus dem Gadolinit **Terbium**verbindungen aus und glaubt die Zahl 115 als annäherndes Aequivalent der Terbinerde bezeichnen zu können. Das Atomgewicht des Metalls ist dann 99 oder 148,5 je nach der Formel TrO oder Tr^2O^3. Die Farbe des Oxyds ist dunkel orangegelb; sie geht beim Erhitzen in Wasserstoff in Weiss über, ohne dass das Gewicht sich erheblich ändert. Die Salze sind farblos und ihre Lösungen zeigen ausser Spuren von Erbinlinien keine Absorptionserscheinung. Es gelang später, das Erbium völlig abzuscheiden.

C. Marignac[3]) fand bei der Darstellung der Erbinerde aus Gadolinit nach einer Methode, welche mit derjenigen von Bahr und Bunsen, Cleve und Höglund nicht ganz identisch war, ein Product vom Aequivalent der Erbinerde, welches aber bei weiter fortgesetzter reinigender Behandlung sein Aequivalent immer mehr erhöhte und dabei gleichzeitig die röthliche Farbe und die Absorptionsstreifen in der Lösung verlor. Das anfänglich allen Reactionen nach für Erbinerde gehaltene Product war demnach ein Gemisch, wovon der röthliche Bestandtheil, welcher das Absorptionsspectrum zeigte, den Namen **Erbium** behalten muss; der anderen Erde legt Marignac den Namen **Ytterbium** bei (vom Fundort Ytterby). Die Ytterbinerde ist weiss wie ihre Salze, deren Lösung keine Absorptionslinien zeigen, auch nicht im ultravioletten Theil des Spectrums. Die neue Erde wird von Säuren schwieriger angegriffen, als die übrigen Oxyde der Gruppe, das Sulfat ist völlig

1) Ch. News **38**, 267.
2) Ann. chim. phys. **14**, 247.
3) Compt. rend. **87**, 578. Arch. sc. ph. nat. **61**, 283; **64**, 97.

Digitized by Google

löslich in Kaliumsulfatlösung. Das Formiat ist krystallisirbar, löslich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser und besitzt 4 Mol. Krystallwasser. Die Reactionen unterscheiden die Ytterbinerde vollkommen von der Thorerde, welche allein das Aequivalent des Productes so hoch steigern könnte. Es treten aber gleichzeitig grosse Zweifel auf über das Aequivalent der Erbinerde, die nur schwer von Ytterbinerde zu trennen ist; es scheint, dass der wirklichen röthlichen Erbinerde ein weit niedrigeres Aequivalent zugehört, als ihr seither gegeben wurde. Ob Bunsen's Methode im Stande war, die Erbinerde von der beigemengten Ytterbinerde zu befreien, ist noch unentschieden. Nimmt man das Aequivalent der Ytterbinerde vorläufig zu 131, so berechnet sich als Atomgewicht des Ytterbiums der Werth 115 oder 172,5, je nachdem das Oxyd als YbO oder als Yb^2O^3 betrachtet wird.

Marc Delafontaine[1]) theilte mit, dass er im Sipylit von Amherst (Virginien) ein Gemenge von Erden gefunden habe, welches das Atomgewicht 127 bis 128 zeigte, nur wenig Erbin- und Philipperde enthielt, wie das schwache Absorptionsspectrum zeigte, und also unbedingt ein noch ganz unbekanntes Element enthalten musste. Nach weiterer Reinigung hielt die Erde nur noch wenig Erbinerde und nur eine Spur Philipperde zurück; das Aequivalent ergab sich nun nahe an 134. Die Salze sind farblos und das Kaliumdoppelsulfat ist leicht löslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Während Vf. diese Untersuchung beschliessen und einen Namen für die neue Erde wählen wollte, erfuhr er von Marignac's Entdeckung der Ytterbinerde und zweifelt nicht, dass die von ihm beobachtete neue Erde mit der Ytterbinerde identisch ist.

Delafontaine[2]) fand im Samarskit von Nord-Carolina noch ein weiteres neues Metall, welches er **Decipium** (von decipiens, täuschend) nannte. Es zeigt die allgemeinen Reactionen der Beritmetalle, und bildet ein Oxyd, dessen Aequivalent 122 für DpO, resp. 366 für Dp^2O^3 ist. Die neue Erde ist noch nicht frei von Didym erhalten worden; ihr Acetat krystallisirt gut und scheint weniger löslich zu sein, als Didymacetat; das Decipium-Kaliumsulfat ist wenig löslich in Kaliumsulfat. Decipium-Nitrat zeigt ein Absorptionsspectrum aus 3 Banden im Blau und Indigo, welche mit den Banden des Didyms und Terbiums nicht identisch sind. Vf. stellt die bis jetzt im Samarkit gefundenen Metalle in eine Tabelle zusammen. Die Aequivalente der Metalle zeigen eine auffallende Relation, denn $Y = 58$; Philippium $= 58 + 2 \times 8$; Terbium $= 58 + 5 \times 8$; Decip. $= 58 + 6 \times 8$ und Erbium $= 58 + 7 \times 8$.

1) Compt. rend. 87, 933.

2) Compt. rend. 87, 632.

Digitized by Google

Das **Didym** ist nach Delafontaine[1]) wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Elemente. Vf. beobachtete nämlich, dass das Didymnitrat aus dem Samarskit ein weniger vollständiges Spectrum zeigt, als dasjenige aus Cerit. Das Didym aus Cerit dürfte hiernach noch ein neues Element enthalten, welchem die bei Samarskit-Didym fehlenden Banden zukommen.

B. W. Gerland[2]) kündigte die Entdeckung einiger neuer Erden an, welche er in einem meist aus Kupfervanadat und Blei bestehenden Mineral des Kupfersandsteins von Cheshire gefunden habe. Nähere Angaben fehlen.

Cleveït, ein neues Yttro-Uranmineral aus Arendal. (A. E. Nordenskiöld)[3]).

Didym und Lanthan. Cleve hatte aus der Zusammensetzung vieler Didym- und Lanthansalze den Schluss gezogen, diese Metalle seien nicht zweiwerthig, wie man annahm, sondern dreiwerthig. Nachdem nun Bunsen und Hillebrand durch Bestimmung der specif. Wärme die Dreiwerthigkeit jener Elemente bestätigt hatten, sehen sich F. Frerichs und F. Smith[4]) veranlasst, obwohl sie jene Metalle der spec. Wärme zufolge als dreiwerthig annehmen, die früher von Cleve gebrachten Beweisgründe zu bestreiten. In einem weiteren Abschnitt ihrer Abhandlung beschreiben die Verf. das von ihnen zur Abscheidung und Reindarstellung des Di und La aus dem Cerit benützte Verfahren und theilen dann die Darstellung und Analyse zahlreicher Salze des Didyms und Lanthans mit.

Beschrieben sind: Didymplatinchlorid $2DiCl^3 \cdot 3PtCl^4 + 24H^2O$; Didymgoldchlorid $2DiCl^3 \cdot 3AuCl^3 + 21H^2O$; Didymoxychlorid $DiOCl$; Didymzinkbromid $2DiBr^3 \cdot 3ZnBr^2 + 36H^2O$; Didymnickelbromid $2DiBr^3 \cdot 3NiBr^2 + 18H^2O$; Didymzinkjodid $2DiJ^3 \cdot 3ZnJ^2 + 24H^2O$; Didymfluorid $2DiFl^3(HFl)^3$; ein Oxyd Di^4O^9 (zweifelhaft); Didymsulfür Di^2S^3; Didymnitrat $Di(NO^3)^3 + 6H^2O$; Didymzinknitrat $2Di(NO^3)^3 \cdot 3Zn(NO^3)^2 + 69H^2O$; Didymnickelnitrat $2Di(NO^3)^3 \cdot 3Ni(NO^3)^2 + 36H^2O$; Didymkobaltnitrat $2Di(NO^3)^3 \cdot Co(NO^3)^2 + 48H^2O$; Didymhypochlorit $Di(OCl)^3$. Didymsulfate: $[Di^2(OH)^3]^2(SO^4)^3$; $Di^2(SO^4)^3 + 6H^2O$; $Di^2(SO^4)^3 + 9H^2O$; Didymselenat, $Di^2(SeO^4)^3 + 6H^2O$; Didymselenit $Di^2(SeO^3)^3 + 6H^2O$; Monodidymphosphat $DiPO^4 + H^2O$; Didymtriphosphat $Di^2(HPO^4)^3$; Didympyrophosphat $Di^2(H^2P^2O^7)^3$; Didymmetaphosphat, $Di(PO^3)^3$; Didymarsenat $Di^2(HAsO^4)^3$; Didymphosphit $Di^2(O^3HP)^3$; Didymarsenit $Di^2(O^3HAs)^3$; Didymchromat $Di^2(CrO^4)^3$; Didymmanganat $Di^2(MnO^4)^3$; Didymhypermanganat $Di(MnO^4)^3 + 21H^2O$; Didymborat $Di^2(B^4O^7)^3$; Didymmolybdat $DiH^3(MoO^4)^3$; Didymwolframat $Di^2(WO^4)^3$.

1) Compt. rend. **87**, 634.
2) Berl. Ber. **11**, 1837.
3) N. J. Min. 1878, 406.
4) Ann. Ch. **191**, 331.

Digitized by Google

Lanthansalze. Lanthanplatinchlorid $2LaCl^3 \cdot 3PtCl^4 + 24H^2O$; Lanthangoldchlorid $2LaCl^3 \cdot 3AuCl^3 + 21H^2O$; Lanthanoxychlorid LaOCl; Lanthanzinkbromid $2LaBr^3 . 3ZnBr^2 + 39$ (oder 36?) H^2O; Lanthannickelbromid $2LaBr^3 \cdot 3NiBr^2 + 18H^2O$; Lanthanzinkjodid $2LaJ^3 \cdot 3ZnJ2 + 27H^2O$; Lanthanwasserstofffluorid $2LaFl^3 \cdot (HFl)^3$; Lanthansulfür La^2S^3; Lanthanzinknitrat $2 La(NO^3)^3 \cdot 3Zn(NO^3)^2 + 69H^2O$; Lanthannickelnitrat $2La(NO^3)^3 \cdot 3Ni(NO^3)^2 + 36H^2O$; Lanthanhypochlorit $La(OCl)^3$. Lanthansulfate: $[La^2(OH)^3]^2(SO^4)^3$; $La^2(SO^4)^3 + 6H^2O$; Lanthanselenat $La^2(SeO^4)^3 + 12H^2O$; Lanthanselenit $La^2(SeO^3)^3 + 9H^2O$; Lanthanphosphat $LaPO^4$ und $La^2(HPO^4)^3$; Lanthanpyrophosphat $La^2(H^2P^2O^7)^3$; Lanthanmetaphosphat $La(PO^3)^3$; Lanthanarsenat $La^2(HAsO^4)^3$; Lanthanphosphit $La^2(O^3HP)^3$; Lanthanarsenit $La^2(O^3HAs)^3$; Lanthanchromat $La^2(CrO^4)^3$; Lanthanmanganat $La^2(MnO^4)^3$; Lanthanpermanganat $La(MnO^4)^3 + 21H^2O$; Lanthanborat $La^2(B^4O^7)^3$; Lanthanmolybdat $LaH^3(MoO^4)^3$; Lanthanwolframat $La^2(WO^4)^3$ und Lanthancyanid $La(CN)^3$.

P. T. Cleve[1]) erwiederte gegenüber Frerichs und Smith'[2]) Abhandlung über Lanthan- und Didymverbindungen, worin die Verf. angaben, mehrere von Cleve beschriebene Verbindungen mit verschiedenem Resultat analysirt zu haben. Cleve bezeichnet eine Menge von Behauptungen und Formeln, welche Frerichs und Smith aufstellten, als unrichtig.

F. Frerichs[3]) beharrt dagegen auf der Richtigkeit der von ihm für Fluorwasserstofffluoride des La und Di, für Didym- und Lanthanborat und für Lanthancyanid aufgestellten Formeln.

Vorkommen von Didym und **Cerium.** A. Cossa[4]) fand diese Metalle in Apatiten, Scheeliten, Osteolithen und Coprolithen. Auch Marmor und Knochen enthalten Ceritmetalle. Aus 1 Kilo carrarischem Marmor wurden 2 Centigr. Ceritoxalate erhalten. Muschelkalk von Avellino und Knochenasche ergab noch reichere Ausbeute.

Lettsom[5]) fand, dass ein »Blende von Cornwall« signirtes Mineral der Oxforder Sammlung weder Zink noch Schwefel enthält, sondern ein Didym- und **Erbium**phosphat ist, welches er Rhabdophane nennt.

Gallium. Gewinnung. Lecoq de Boisbaudran und E. Jungfleisch[6]) beschrieben die Verarbeitung von 4300 Kilo Bensberger Blende auf Gallium nach dem früher angegebenen Ver-

1) Bull. soc. chim. **29**, 492. Berl. Ber. **11**, 910.
2) Ann. Ch. **191**, 331.
3) Berl. Ber. **11**, 1151.
4) Compt. rend. **87**, 377. Berl. Ber. **11**, 1837.
5) Compt. rend. **86**, 1028.
6) Compt. rend. **86**, 475. Bull. soc. chim. **30**, 501.

Digitized by Google

fahren. Das durch Electrolyse schliesslich erhaltene, metallische Gallium bildete Krystallnadeln bis 3 cm. Länge. Es wurden 62 gr. rohes Metall auf diese Weise erhalten, was einem Galliumgehalt von etwa $\frac{1}{50000}$ in der Bensberger Blende entspricht.

Lecoq de Boisbaudran[1]) bestimmte das Aequivalent des Galliums durch Calcination von Gallium-Ammonium-Alaun. 3,1044 gr. Alaun hinterliessen 0,5885 Oxyd, dessen Gewicht beim Glühen nicht weiter abnahm. Hieraus berechnet sich das Aequivalent des Galliums zu 70,032. Durch Glühen von salpetersaurem Gallium aus 0,4481 gr. Metall wurde 0,6024 Oxyd erhalten, woraus sich das Aeq. = 69,698 ergibt. Das Mittel beider Bestimmungen ist 69,865. Vf. berechnet aus der Classification der Elemente für ein zwischen Al und Jn stehendes Metall die Zahl 69,82, und aus dem Gesetz, dass die Variationen der Wellenlänge der correspondirenden Spectrallinien für eine Gruppe sehr einfache Functionen der Variationen der Atomgewichte sind, die Zahl 69,86 als Aequivalent des Galliums. Mendelejeff gab für das fehlende Metall zwischen Al und Jn aus seiner Classification der Elemente die Zahl 68.

Die specifische Wärme des Galliums, welches bei 30° schmilzt, aber bis gegen 0° hin überschmolzen bleibt, wurde von Berthelot[2]) mit Hülfe seines Calorimeters bestimmt. Zwei Versuche zwischen 119° und 13°, und zwischen 106° und 12,5° ergaben die specif. Wärme 0,0802. Das feste Metall zeigte zwischen 23 und 12°, die spec. Wärme 0,079.

Die Schmelzwärme wurde durch Eintauchen eines Krystalls in überschmolzenes Metall beobachtet; bei 13° wurden + 19,14 Cal. und + 19,08 Cal. gefunden. Diese Zahl bleibt zwischen 30° und 0° fast dieselbe, wegen der Identität der specifischen Wärme des festen und flüssigen Galliums.

Die Atomwärme ist für das flüssige Metall 5,59; für das feste 5,52, also gleich der des Aluminiums (5,53) und des Berylliums (5,64).

Einige Eigenschaften des Metalls beschrieben Lecoq de Boisbaudran und E. Jungfleisch[3]). Durch Abkühlen des geschmolzenen Metalls unter seinen Schmelzpunkt und Eintauchen eines Galliumsplitters konnten an letzterem in wenigen Sekunden octaëdrische Krystalle erhalten werden. Das Metall ist hart und wenig dehnbar; es liefert auf Papier blaugraue Striche, bleibt selbst in der Luft des Laboratoriums blank, läuft aber in lufthaltigem Wasser bald an.

1) Bull. soc. chim. **29**, 385. Compt. rend. **86**, 941.
2) Compt. rend. **86**, 786. Ann. chim. phys. **15**, 242.
3) Compt. rend. **86**, 577, 756.

Digitized by Google

Das bei der Electrolyse einer alkalischen Galliumlösung erhaltene octaëdrische Metall decrepitirt in heissem Wasser und entwickelt einige Gasblasen. Bei über 30° liefert die Electrolyse ein schwammiges Product. Es scheint demnach etwas Alkalimetall mit reducirt zu werden und eine Legirung mit dem Gallium zu bilden.

Gallium wird von Chlor lebhaft angegriffen und liefert ein bei 70—76° schmelzendes, fast weisses, leichtflüchtiges und hygroscopisches Chlorür. Brom wirkt weniger kräftig und bildet ein weisses krystallisirtes Bromür. Um das Jodür zu erhalten, muss erhitzt werden; das Jodür ist durch anhängendes Jod gefärbt und zersetzt sich etwas bei starkem Erhitzen. Es ist schmelzbar und flüchtig.

Bei Glühhitze oxydirt sich nach A. Dupré[1]) das Gallium oberflächlich im Sauerstoffgas, und die Oxyddecke verhindert die weitere Einwirkung. Das Nitrat zersetzte sich bei 110° theilweise und lieferte eine weisse Masse, welche nach dem Trocknen im Vacuum 63,8% an Gewicht verlor. Dieser Verlust repräsentire die entwichene Salpetersäure und gestatte, das Salz als ein Nitrat des Sesquioxyds zu betrachten. Bei starkem Erhitzen des Nitrats hinterbleibt das Sesquioxyd als weisse gesinterte Masse. Diese liefert beim Erhitzen in Wasserstoff eine bläulichgraue Masse, welche ein niedrigeres Oxyd des Galliums als das Sesquioxyd zu sein scheint, da es mit Säuren kein Gas entwickelt, aber in Schwefelsäure gelöst, Permanganat entfärbt. Bei starker Glühhitze nimmt das Oxyd in Wasserstoff ein metallglänzendes Aussehen an.

Lecoq de Boisbaudran[2]) beschrieb ferner einige Legirungen des Galliums mit Aluminium. Dieselben sind spröde und zersetzen das Wasser bei 40° unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Das überschmolzene Gallium löst selbst noch bei 15° Aluminium auf. Aus dem Versuch war zu ersehen, dass beide Metalle ein electrisches Paar bilden und dabei das Aluminium das sich oxydirende Glied bildet.

J. Regnauld[3]) beobachtete zwischen festem und geschmolzenem Gallium, verbunden durch Galliumsulfatlösung, einen galvanischen Strom, wobei das flüssige Metall die negative Spannung zeigt und also wie Zink fungirt.

Indium. Vorkommen. In den Westprovinzen der Ver. Staaten sollen Indiumerze in bedeutender Menge gefunden worden sein[4]). Nähere Angaben fehlen.

Galmei von Oneta (Bergamo) soll nach A. und G. de Negri[5])

1) Compt. rend. **86**, 720.
2) Compt. rend. **86**, 1240.
3) Compt. rend. **86**, 1457.
4) Berl. Ber. **11**, 412.
5) Gaz. ch. it. **8**, 120.

Digitized by Google

so indiumhaltig sein, dass die Gewinnung desselben aus dem Erz zu empfehlen sei. Nähere Angaben enthält die Originalmittheilung nicht.

In vielen Zinkblenden amerikanischer Gruben fand Cornwall[1]) mit Hülfe des Spectroscops Indium.

Schwermetalle.

Zink. Zink ist nach Lechartier und Bellammy[2]) ebenso wie Kupfer im Pflanzen- und Thierkörper in geringer Menge vorhanden, was bei toxikologischen Untersuchungen zu berücksichtigen wäre.

Zink als Reductionsmittel. Zinkpulver, durch Stossen des auf 210° erhitzten Metalls und Absieben hergestellt, empfiehlt T. M. Brown[3]) zur Reduction des Eisens bei der Chameleontitrirung. Man soll nur einen geringen Ueberschuss an Schwefelsäure anwenden, so dass nach 1—2 Stunden nur die Hälfte des etwa 0,3 gr. (?) betragenden Zinkpulvers aufgelöst ist.

Die Zinkbestimmung in Zinkerzen auf massanalytischem Weg ist nach W. Hampe[4]) nicht genauer als 0,5 Proc.; gute Resultate soll dagegen eine speciell beschriebene, etwas umständliche Methode geben, bei welcher das Zink schliesslich als ZnS im Rose'schen Tiegel erhalten wird. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf die Quelle verwiesen.

Die Werthbestimmung des Zinkstaubs, welcher nach seinem Zinkmetallgehalt bezahlt wird, führt R. Fresenius[5]) in einem besonderen Apparat aus, in welchem der beim Auflösen entwickelte Wasserstoff durch CuO verbrannt und als H^2O in einem gewogenen Chlorcalciumrohr bestimmt wird. 18 Thle. Wasser entsprechen 65 gr. metallischem Zink.

Ueber die electrolytische Bestimmung des Zink's und Blei's lieferten G. Parodi und A. Mascazzini[6]) ausführlichere Mittheilung der von ihnen schon früher angewandten Methode. Antimon lasse sich aus der Lösung des Chlorürs in Ammoniumtartrat und aus seinen Sulfosalzen elektrisch in compakter Form abscheiden; ebenso Eisen aus der Lösung seines Oxyds in saurem Ammoniumoxalat. Das so erhaltene Eisen ist sehr widerstandsfähig gegen feuchte Luft und besitzt den Glanz des Nickels.

1) Arch. Pharm. [3], **12**, 271 aus The americ. Chemist 1877, 339.
2) Arch. Pharm. [3], **12**, 557; J. Pharm. et Chim. [4], **25**, 506.
3) Dingl. pol. J. **228**, 379.
4) Z. anal. Ch. **17**, 354. Dingl. pol. J. **228**, 97; Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1877, 253.
5) Z. anal. Ch. 1878, 465. Dingl. pol. J. **230**, 329.
6) Gaz. ch. it. **8**, 169.

Digitized by Google

Die Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf Zink wurde von A. J. C. Snyders[1]) eingehend studirt. Die Versuche ergaben, dass concentrirte und verdünnte Salzlösungen durch Zink ohne Luftzutritt unter Wasserstoffentwicklung zersetzt werden. Löslichkeit des entstehenden Zinkoxyds in den Salzlösungen beschleunigt die Wirkung. Zinkoxyd löst sich in Salzlösungen, welche 1 Proc. oder darunter an Salz enthalten; die Löslichkeit des Zinkoxyds ist bei Ammoniumsalzen am grössten, wird aber auch durch Erhöhung der Concentration und der Temperatur gesteigert. Nach der Sättigung der Salzlösung mit Zinkoxyd geht die Zersetzung noch weiter, aber das gebildete, ungelöste Zinkoxyd scheidet sich ab. Bei Zutritt von Sauerstoff wird das Zink rascher aufgelöst; Kohlensäure oder kohlensäurehaltige Luft verzögern die Oxydation. Die Wirkung der Chloride und des Kaliumsulfats ist am stärksten, schwächer wirken die Nitrate der Alkalimetalle und des Bariums, sowie das Magnesiumsulfat.

Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink, selbst bei grösserem Gehalt an Chloriden und Sulfaten. Weiche Wasser lösen desto mehr Zink auf, je mehr die Menge der Chloride, Sulfate und Nitrate diejenige der Carbonate und Phosphate übertrifft.

Zinkoxyd erhielt G. Brügelmann[2]) beim Glühen von Zinknitrat in kleinen hexagonalen Kryställchen.

Ein Zinkoxychlorid von nicht bekannter Zusammensetzung wurde von B. A. Steel[3]) in krystallographischer Beziehung untersucht.

Zinkhydrosulfid. Zinksulfatlösung scheidet nach Julius Thomsen[4]) mit dem doppelten Aequivalent einer Lösung von Natriumhydrosulfid keinen Niederschlag aus, wie dies bei Anwendung der äquivalenten Menge NaHS der Fall sein würde. Die Lösung gibt sowohl mit Natron als mit Säuren einen Niederschlag von Schwefelzink oder Zinkhydrosulfid und zersetzt sich von selbst nach Verlauf einiger Stunden unter Abscheidung eines schleimigen Niederschlags, der durch Erwärmen wieder gelöst wird.

Das Verhalten der Zinklösung zu Natriumhydrosulfid ist also demjenigen zu Natronlauge ganz analog.

Zinkvitriol ist nach G. C. Wittstein[5]) oft Bittersalzhaltig. In Zink wurde 0,40 % Magnesium und 0,17 % Aluminium gefunden.

Zinkerze. Adolf Lindner[6]) theilte Analysen von Gal-

1) Pogg. Ann. **4**, 283. C. Bl. 1878, 530.
2) Berl. Ber. **11**, 936.
3) Groth Z. **2**, 190.
4) Berl. Ber. **11**, 2044.
5) Arch. Ph. [3], **12**, 465. Zeitschr. allg. östreich. Apothekerver. **15**, 205.
6) Berl. Ber. **11**, 394.

Digitized by Google

mei und Zinkblenden mit aus der Neu-Helene-Grube zu Scharley bei Beuthen in Oberschlesien.

Des Cloiseaux[1]) berichtete über ein neuentdecktes Lager von Adamin (wasserhaltiges Zinkarseniat) in den Zinkminen von Laurium.

Neues Mineral von New Yersey, $ZnOMn^2O^3$ (G. E. Moore[2]).

Cadmium. Während nach J. W. Clarke's[3]) Mittheilung die electrolytische Bestimmung des Cadmiums nicht gelingt, da dasselbe schwammförmig gefällt wird, gelang Edgar J. Smith[4]) die Bestimmung bei Anwendung von Cadmiumacetatlösung (1:50), wobei das Metall sich nach 3—4 Stunden vollständig als krystallinische Schicht im Platintiegel abschied. Zwei Belegbestimmungen sind angeführt.

Kupfer. Kupfergewinnung. Die mit der Darstellung von Kupfervitriol verbundene Scheidung des silberhaltigen Kupfers zu Oker am Harz wurde von Bräuning[5]) beschrieben. Das Kupfer wird in heisser, verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt gelöst, wobei Ag, Au nebst arsen- oder antimonsaurem Blei zurückbleiben. Friedr. Bode[6]) machte nähere Angaben über die Kupferextraction aus den Rammelsberger Erzen zu Oker.

Die Herstellung der Phosphorbronze im Grossen, für welche H. de Ruolz und A. de Fontenay[7]) die wissenschaftliche Priorität in Anspruch nehmen, ist von den Verf. eingehend beschrieben worden. Sie verwenden einen aus syrupdicker Phosphorsäure und Kohle bereiteten Teig, welcher sammt Kupferspähnen in Chargen von 18 Kilo verschmolzen wird. Die Phosphorbestimmung wird durch Zusatz einer gewogenen Menge Zinn, Oxydiren mit Salpetersäure, Glühen und Wägen des Niederschlags bestimmt, dessen Zinnsäuregehalt aus der angewandten Zinnmenge berechnet, in Abzug gebracht wird. Das angewandte Phosphür besitzt 9 Proc. P und wird je nach dem Zweck mit Kupfer, Zinn etc. legirt, wofür eine Reihe von Vorschriften angegeben sind.

H. M. Wilson[8]) schlug zur Extrahirung des Kupfers aus Kupferpyriten vor, das geröstete Erz mit Manganchlorürlösung (von der Chlorbereitung) auszulaugen und das Kupfer als Sulfid niederzuschlagen. Der dazu nothwendige Schwefelwasserstoff sollte aus Schwefelabfall bereitet werden. Daraufhin antwortete G. E. Davis[9]), dass diese Methode längst patentirt und practisch angewendet sei.

1) Compt. rend. **86**, 88.
2) Groth Z. **2**, 194.
3) Berl. Ber. **11**, 1409.
4) Berl. Ber. **11**, 2048.
5) Dingl. pol. J. **228**, 43.
6) Dingl. pol. J. **228**, 142.
7) Monit. scient. **8**, 1365.
8) Ch. News **37**, 65.
9) Ch. News **37**, 80.

Digitized by Google

Allotropes Kupfer. P. Schützenberger[1]) gab an, Kupfer in einer allotropen Modification durch Electrolyse von Kupferlösungen erhalten zu haben. Angewendet wurde eine zuvor einige Minuten gekochte 10procentige Acetatlösung. Die als negativer Pol dienende Platinplatte bedeckte sich auf der dem positiven Pol zugewandten Seite mit allotropem Kupfer, während an der Rückseite gewöhnliches Kupfer abgelagert wird. Das allotrope Metall bildet eine Vegetation metallglänzender Blättchen von mehr bronzeartiger Farbe als das gewöhnliche Kupfer. Die neue Modification ist spröde und lässt sich pulvern wie Schwefel. Sie enthält immer 5—10 Proc. CuO und besitzt ein spec. Gew. von etwa 8. (Cu hat 6,9). An feuchter Luft oxydirt sich die Substanz äusserst rasch und wird in einigen Minuten dunkelblau. Auch in trocknem Zustand oxydirt es sich rasch zu CuO und wird von kalter 10procentiger Salpetersäure unter Entwicklung von N^2O angegriffen, wobei das Metall grünlichschwarz wird. Gewöhnliches Kupfer wird nur wenig von so verdünnter Säure angegriffen und liefert NO.

Das allotrope Kupfer geht durch Erhitzung und durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure in gewöhnliches Kupfer über. Bei 100° gab das allotrope Metall in Kohlensäure oder im Vacuum keinen Wasserstoff ab und kann somit seine auffallenden Eigenschaften nicht der Anwesenheit eines Kupferhydrürs verdanken. Vf. hält es für wahrscheinlich, dass das allotrope Metall den Kupferoxydsalzen zu Grunde liege, und sich beim Uebergang in gewöhnliches Kupfer polymerisire.

In einer späteren Mittheilung gibt Vf. an[2]), dass das allotrope Kupfer auch stets etwas Essigsäure, resp. Acetat enthalte (0,3 bis 0,5 Proc.), und dass es unmöglich sei, zu entscheiden, ob das allotrope Metall bei 100° zurückbleibenden occludirten Wasserstoff enthalte oder nicht; doch könne nur etwa 0,03 Proc. H zugegen sein.

Eine Platte allotropen Kupfers, welche mit verdünnter HNO^3 nur N^2O und N lieferte, gab nach dem Erhitzen mit etwas Essigsäure und Wasser auf 100° im zugeschmolzenen Rohr nunmehr NO und höchstens 10 Proc. N^2O.

Wasserstoffabsorption des Kupfers. Dass Kupferpulver Wasserstoff absorbirt hält und darum bei Elementaranalysen nicht benutzt werden kann, ist bekannt; O. Lietzenmayer[3]) beobachtete wiederholt, dass auch die meist angewandten Spiralen aus Kupferdrahtnetz Wasserstoff zurückhalten, selbst wenn sie nach der Reduction noch längere Zeit im Luftbad auf 150—160° erhitzt wor-

1) Compt. rend. **86**, 1265.
2) Compt. rend. **86**, 1397.
3) Berl. Ber. **11**, 306.

Digitized by Google

den waren. Beim Beginn des Erhitzens der Spirale in der Verbrennungsröhre lief das Kupfer schwärzlich an, ward aber bei weiterer Erhitzung wieder blank; gleichzeitig trat in diesem Moment eine deutliche Condensation von Wasserdampf in der Röhre ein. Die Menge des so entstandenen Wassers betrug 0,52 bis 0,62 Milligramm pro 1 Gramm Kupfer. Da das Gewicht der Spiralen selten unter 20 Gr. beträgt, so kann die so verursachte Wasserbildung eine beträchtliche Fehlerquelle der Wasserbestimmungen bilden. Wird die frisch reducirte Spirale im Luftbad auf 200—250° erhitzt und hierauf in einer nur an einem Ende wenig offenen Röhre ausgeglüht und dann noch warm in die Verbrennungsröhre gebracht, so ist bei weiterem Erhitzen der immer noch blanken Spirale keine Wasserbildung mehr zu beobachten. — Nach G. S. Johnson's [1]) Versuchen scheint die Menge des von Kupfer occludirten Wasserstoffs von den verschiedenen Zuständen abzuhängen, in welchen das Kupfer sich befindet.

Zum Nachweis höchst geringer Kupfermengen empfiehlt Enrico Purgotti [2]) das Kupfersalz durch Zusatz von Salmiak in Chlorid umzuwandeln und die Flüssigkeit in alkoholische Guajaklösung fliessen zu lassen, wobei das Kupferchlorid durch das Harz reducirt wird und tiefblaue Färbung verursacht.

Als sehr empfindliche Reaction auf Kupfer empfahl Friedrich Weil [3]) der Lösung das doppelte Volum an conc. Salzsäure zuzufügen und zu kochen. Die unwägbarste Spur von Kupfer lasse sich noch durch deutliche Gelbfärbung erkennen.

Auch zur quantitativen Bestimmung des Kupfers eignet sich diese Farbintensität. Als Normalkupferlösung benutzt Verf. eine solche, welche 1 gr. in 100^{cc} enthält. Man erhitzt davon 10^{cc} mit viel conc. Salzsäure in einem Kolben und titrirt mit Zinnchlorürlösung, welche $^1/_2$ Vol. Salzsäure enthält, bis völlige Farblosigkeit eingetreten ist. Diese Methode lässt sich auf Kupfererze etc. anwenden.

Ueber die Bestimmung des Kupfers und Schwefels in Kiesen und Abbränden gab R. Fresenius [4]) genauere Vorschrift.

Die Trennung von Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mit H^2S gelang Gerh. Larsen [5]) dadurch, dass er den Niederschlag auf dem Filter erst mit Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoffwasser auswusch.

Trennung von Kupfer und Cadmium s. bei Natrium.

Kupfer und Schwefelsäure. Spencer Pickering [6]) hat die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer stattfin-

1) Berl. Ber. 11, 1696.
2) Gaz. ch. it. 8, 104.
3) Z. anal. Ch. 17, 438. Ph. Z. Russl. 17, 659. Dingl. pol. J. 230, 251.
4) Z. anal. Ch. 1877, 335. Dingl. 227, 97.
5) Z. anal. Ch. 17, 312.
6) Ch. Soc. J. 1878, 112.

Digitized by Google

dende Reaction gründlich untersucht. Nur zwei Hauptreactionen neben mehreren secundären Wirkungsweisen scheinen einzutreten: $Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O$ u. $5Cu + 4H^2SO^4 = Cu^2S + 3CuSO^4 + 4H^2O$. Der Rückstand besteht ausnahmslos aus Schwefel und Kupfer und ist stets sauerstofffrei, im Gegensatz zu Berzelius' und Maumène's Angaben.

Die reducirende Wirkung des Kupfer-Zinkpaares (verkupferte Zinkfolie) auf alkalische Oxysalze wurde eingehend von J. H. Gladstone und A. Tribe[1]) studirt. Die bei der Reduction von Kaliumnitrat entstehenden Mengen von Ammoniak und Kaliumnitrit wurden von Tag zu Tag bestimmt. Die Nitritbildung kann als Vorlesungsversuch gezeigt werden, indem man etwa 10procentige Salpeterlösung mit Kupfervitriol blau färbt und einige Secunden mit granulirtem Zink digerirt, wobei die Flüssigkeit in Folge des Gehalts an Kupfernitrit grün wird. Jodkalium-Stärkelösung bewirkt lebhafte Blaufärbung. Auch als Probe auf Nitrate lässt sich die Reaction benützen. Die Vff. stellten zahlreiche Versuche an, um festzustellen, welche von drei möglichen Erklärungsweisen der Reaction die zutreffende ist.

Die Möglichkeiten sind: 1) Das durch Berührung mit Kupfer wirksamer gewordene Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff des Nitrats. 2) Das Wasser wird electrolytisch zerlegt und der nascirende Wasserstoff bewirkt die Reduction. 3) Die beiden Metalle zerlegen den Salpeter unter Bildung von Zinknitrat, und das freigewordene Alkalimetall führt die Reduction herbei. Die letztere Hypothese erwies sich als die wahrscheinlichste.

In Gegenwart von Wasser reducirt das Cu_Zn Paar Nitrobenzol zu Anilin — eine Reaction, welche zur Nachweisung des ersteren benützt werden kann, indem man Kupfersulfatlösung zufügt und dann Zink, bis die Flüssigkeit farblos wird; dann ist 2 Minuten lang zu erhitzen und das Filtrat mit Chlorkalk zu prüfen. Verff. stellen zum Schluss die Reactionen des Cu_Zn Paars mit denjenigen des Wasserstoffpalladiums, Wasserstoffplatins, von Kohle absorbirten Wasserstoffs und des Kupferwasserstoffs in eine Tabelle zusammen.

Ueber Bestimmung von Chloraten durch das Cu_Zn Paar. O. Hehner[2]).

Kupferoxydulbestimmung. Die von Rammelsberg gegenüber W. Hampe bezüglich der Kupferoxydulbestimmung im Kupfer erhobenen Einwände[3]) widerlegte Hampe[4]) in ausführlicher Weise.

---

1) Ch. Soc. J. 1878, 139, 306. Berl. Ber. 11, 400, 1265. S. auch bei Kaliumnitrat.

2) Analyst. 8, 236.

3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 74.

4) Z. anal. Ch. 17, 127.

Digitized by Google

Kupferoxydulhyposulfit-Doppelsalze. Fr. Kessel[1]) setzte seine früheren Untersuchungen über diese Salze fort. Das Siewert'sche gelbe Salz $Cu^2S^2O^3Na^2S^2O^3 \cdot CuS$ bildet sich, wenn in die gemischten Lösungen von $CuSO^4$ und $Na^2S^2O^3$ von Zeit zu Zeit etwas Schnee geworfen wird. Bei dieser Reaction wirken 2 Mol. $Na^2S^2O^3$ auf 1 Mol. $CuSO^4$ (Siewert gab ein anderes Verhältniss an), wie durch titrimetrische Versuche festgestellt wurde. Das farblose Gemisch der beiden Salze mit Ueberschuss von Hyposulfit wird durch Natronlauge in der Kälte nicht gefällt; nach weiterem Zusatz von $CuSO^4$, bis eben die Gelbfärbung beginnt, bewirkt Natronlauge die Fällung von Kupferoxydul.

Das über Schwefelsäure getrocknete gelbe Salz löste sich bei 0° mit brauner Farbe in conc. Salzsäure, und aus dieser Lösung schlug Alkohol ein braunes Pulver nieder, welches nach Abzug von 31,77 Proc. NaCl, die Formel $Cu^4Na^2S^6O^6$ oder $Cu^2Na^2(S^2O^3)^2 \cdot 2CuS$ besitzt.

Kupfersulfid. Der in Kupferoxydsalzlösungen durch H^2S gebildete Niederschlag gibt nach Julius Thomsen[2]) an farbloses Schwefelnatrium oder Schwefelammonium Schwefel ab und auch die Flüssigkeit, welche sich über dem beim Einleiten von H^2S in ammoniakalische Kupferlösung entstehenden Niederschlag findet, ist stark gelb gefärbt. Sehr verdünnte Lösung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Na^2S versetzt, gibt eine schwarze Flüssigkeit, die sich selbst nach 1—2 Tagen nicht klärt; wird aber die doppelte Menge Na^2S verwendet, so entsteht gleich ein schwarzer Niederschlag und eine stark gelbe Flüssigkeit. Hieraus zieht Verf. den Schluss, dass der bei den erwähnten Reactionen entstehende Niederschlag nicht CuS ist, sondern ein Gemenge von Schwefel mit einem ärmeren Schwefelkupfer. Der durch die letzt erwähnte Reaction gebildete Niederschlag zeigte die Zusammensetzung Cu^4S^3. Aus thermischen Untersuchungen ergibt sich auch, dass die Affinität des Kupfers zum Schwefel mit der Bildung von Cu^2S befriedigt ist und dass eine fernere Schwefelaufnahme ohne bemerkenswerthe Wärmetönung erfolgt.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniummonosulfid auf Kupferoxyd ein niedrigeres Sulfür als CuS gebildet und freier Schwefel an das überschüssige $(NH^4)^2S$ abgegeben wird, hat auch K. Heumann[3]) schon früher beobachtet.

Kupferoxyd-Ammoniak besitzt nach Oscar Loew[4]) oxydirende Eigenschaften. An der Luft erwärmt zeigt es bald einen Gehalt an salpetriger Säure, herrührend von stattgefundener

1) Berl. Ber. **11**, 1581.
2) Berl. Ber. **11**, 2043.
3) Ann. Ch. **178**, 31.
4) J. pr. Ch. **18**, 298.

Digitized by Google

Oxydation des Ammoniaks, und unterschwefligsaures Natrium wird rasch in Sulfat überführt. Harnsäure wird nach einigen Tagen zu Harnstoff und Oxalsäure, Kreatin wahrscheinlich zu Methylguanidin und Oxalsäure, Glycocoll und Asparagin unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt.

Die früher erwähnte[1]) Mittheilung Sidot's über Phosphorkupfer findet sich auch Bull. soc. chim. **29**, 43.

Eine Reihe von Kupferproben wurden auf ihren Gehalt an fremden Metallen von C. Himly[2]) untersucht.

Ueber Schmelzpunkt und Dichte verschiedener Silber-Kupfer- und Gold-Kupferlegirungen führte Wichandler Roberts[3]) zahlreiche Versuche aus.

Eine Anzahl alter Bronzegegenstände aus den Gräberfeldern etc. in Brandenburg wurden von E. Salkowsky, O. Liebreich und C. Virchow[4]) analysirt. Die Mischungsverhältnisse sind unter sich und von den römischen Bronzen verschieden.

Kupfermineralien. Künstl. Brochantit. Bleiglanz wurde durch concentrirte Kupfersulfatlösung im Verlaufe von 11 Monaten in der Weise zersetzt, dass Bleisulfat und eine Menge glänzender grüner Kryställchen von basischem Kupfersulfat, Brochantit[5]), entstanden. Die Bildung dieses Minerals dürfte in der Natur auf ähnliche Weise geschehen sein.

Lettsomit (wasserhaltiges basisches Kupfer-Aluminiumsulfat) wurde von F. Pisani[6]) in einer Grube des Dep. Var gefunden und analysirt.

Kupferkiese, Rothkupfererze und ein zwischen Lasur und Malachit stehendes krystallisirtes blaues Mineral $3CuCO^3 \cdot 2CuH^2O^2$ aus Aroa in Venezuela wurden von A. Schottky[7]) analysirt.

Quecksilber. Vorkommen. Quecksilber soll nach Garrigou[8]) in geringer Menge im Wasser der source du Rocher au mont Cornadore (Puy de Dôme) enthalten sein.

Zum Reinigen von Quecksilber empfiehlt G. Vulpius[9]) die bekannte Methode der Filtration durch ein mit Nadelstichen durchlöchertes Papierfilter.

Zur Nachweisung von Quecksilber in thierischen Substanzen (Harn etc.) schlug E. Ludwig[10]) vor, das Metall durch Zinkstaub oder Kupferpulver aus der Lösung zu fällen und dann durch Er-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 75.
2) Dingl. pol. J. **229**, 482.
3) Ann. chim. phys. [5], **18**, 111.
4) Dingl. pol. J. **227**, 313.
5) Compt. rend. **86**, 686.
6) Compt. rend. **86**, 1418.
7) Dingl. pol. J. **229**, 561.
8) Arch. Pharm. [3], **18**, 353. Rép. de Pharm. 1877, 302.
9) Arch. Pharm. [3], **18**, 231.
10) Z. anal. Ch. **17**, 395.

Digitized by Google

hitzen in einer von Luft durchströmten Glasröhre aus dem Niederschlag zu isoliren. Mittelst Joddampf kann das Sublimat in leicht erkennbares rothes Jodid verwandelt werden. A. Mayer[1]) hat zur Quecksilbernachweisung im Harn ein Verfahren angegeben, bei welchem der Abdampfrückstand mit CuO verbrannt und das Quecksilber in einer Vorlage gesammelt wird. P. Fürbringer[2]) verwendet zu gleichem Zweck Messingwolle, welche das Quecksilber aufnimmt.

Electrolytische Bestimmung. F. W. Clarke[3]) fand, dass die von Wolcott Gibbs angegebene Bestimmung des Kupfers durch Electrolyse auch auf Quecksilberbestimmung angewandt werden kann. Quecksilberchloridlösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wurde in ein mit dem Zinkpol einer 6 zelligen Chromsäurebatterie verbundenes Gefäss gebracht und ein Platinstreifen als Kohlenpol eingetaucht. Anfangs schlug sich Quecksilberchlorür nieder, welches aber bald völlig zu Metall reducirt war. Nach einer Stunde war die Operation vollendet und das Quecksilber konnte nach dem Abwaschen und Trocknen direct gewogen werden. Nur für $HgCl^2$ sind Belegbestimmungen angegeben.

Aus Calomel soll durch Zucker bei längerem Aufbewahren Sublimat abgespalten werden. Jolly[4]) fand, dass diese Annahme nur für rohen unreinen Zucker zutrifft, welcher Kalk enthält.

Quecksilberjodür. Krystallform. (A. Des Cloizeaux)[5]). Zur Bereitung gelben Quecksilberjodür's wird empfohlen, 5 gr Hg mit 20 Tropfen Alkohol zu Pulver zu zerreiben und dann nach und nach 3 gr Jod unter raschem Reiben zuzufügen. Das Product ist ganz frei von rothem Jodid.

Grünes Jodür wird am besten durch Zusammenreiben von 23,10 Jodid und 10,0 Hg unter Zusatz von 80 procentigem Weingeist und schliessliches Auswaschen mit Weingeist erhalten (für pharmaceutische Zwecke). Patrouillard[6]).

E. T. Hardman[7]) schlägt Kalium-Quecksilberjodid zur Trennung von Mineralien von einander und von Gangart zum Zwecke der Analyse vor, worauf E. Sonstadt[8]) replicirt, dass er längst diese Lösung zu demselben Zwecke gebraucht habe und dass die Lösung zur Trennung von sehr vielen Mineralien anwendbar sei. Er zeigt ferner, dass viele Krystalle, z. B. Chlorkalium und Alaun, an verschiedenen Enden oder Flächen verschiedene specifische Gewichte, d. h. eine schwerere Fläche besitzen.

1) Z. anal. Ch. 17, 402.
2) Z. anal. Ch. 17, 526.
3) Berl. Ber. 11, 1409. Sill. amer. J. 16, 200.
4) Arch. Pharm. [3], 13, 451.
5) Groth Z. 2, 108.
6) Ph. Z. Russl. 17, 206, 303.
7) Ch. News 37, p. 108.
8) Ch. News 37, p. 120.

Digitized by Google

Quecksilbersulfat und Salzsäure. Die Angabe von Berzelius, dass Quecksilbersulfat durch Salzsäuregas bei höherer Temperatur zersetzt werde, ist nach A. Ditte[1]) nicht zutreffend; es entstünde vielmehr unter lebhafter Gasabsorption die krystallisirende Verbindung $HgSO^4 \cdot 2HCl$, welche auch beim Eindampfen der Sulfatlösung mit conc. Salzsäure erhalten werde. Die vielleicht auch als $HgCl^2 \cdot H^2SO^4$ aufzufassende Verbindung kann auch aus Quecksilberchlorid und der äquivalenten Menge Schwefelsäure dargestellt werden. Sie ist unzersetzt flüchtig und wird von Wasser nicht zersetzt. Auch eine analoge Bromverbindung wurde erhalten, dagegen kein Jodderivat.

Silber. Metallfragmente aus alten peruanischen Gräbern analysirte A. Terreil[2]).

Dumas[3]) discutirte die Thatsache, dass die Aequivalente vieler Elemente nahezu vollkommene Multipla des Wasserstoffäquivalents sind, und reihte hieran Betrachtungen über die Differenzen der von verschiedenen Forschern ausgeführten Aequivalentgewichtsbestimmungen, und berichtete dann über Versuche bezüglich des in 1 Kilo Silber eingeschlossenen Sauerstoffs, welcher schon bei 400—600° im Vacuum entweicht. 1 Kilo Silber gab 22^{mgr} Sauerstoff; war das Silber zuvor in einer sauerstoffreichen Atmosphäre geschmolzen (durch Einwerfen von Salpeter in den Tiegel), so wurden 226^{mgr} Sauerstoff aus 1 Kilo Ag erhalten. Der Sauerstoffgehalt des Silbers, welcher bei den Aequivalentgewichtsbestimmungen des Silbers nicht berücksichtigt worden ist, könnte die Ursache der verschiedenen Resultate sein. — Bei Kirschrothgluht hört die Sauerstoffentwicklung aus dem Silber auf, welches alsdann, sobald es erweicht, wieder lebhaft Sauerstoff absorbirt. Beim Erstarren entweicht ein kleinerer Theil des aufgenommenen Gases.

Chlorsilber. Durch Lichteinwirkung wird Chlorsilber nach C. Lea[4]) nur zu Chlorür reducirt, während Bromsilber metallisches Silber liefert, das durch Salpetersäure leicht gelöst wird.

Ferner fand M. Carey Lea[5]), dass Chlorsilber dem Sonnenlichte fünf Tage lang ausgesetzt nur ungefähr zu 1% Zersetzung erleidet.

Ammonium-Silber-Jodid. M. Carey Lea[6]). Wird AgJ unter Ammoniakflüssigkeit dem Lichte ausgesetzt, so wird es zuerst intensiv violett-schwarz. Nach einiger Zeit verschwindet diese Färbung und macht wieder derjenigen des ursprünglichen AgJ Platz.

1) Compt. rend. **87**, 794.
2) Compt. rend. **87**, 751.
3) Compt. rend. **86**, 65. Ann. chim. phys. **14**, 289.
4) Z. anal. Ch. **17**, 367 aus Sill. americ. Journ. [3], **15**, 189.
5) Sill. Americ. Journ. [3], **15**, 189.
6) Sill. Americ. Journ. [3], **15**, 379.

Digitized by Google

Calcium-Silberjodid, $CaJ^2 \cdot 2AgJ + 6H^2O$, erhielt Maxwell Simpson[1]) beim Auflösen von feuchtem Jodsilber in heisser, conc. Calciumjodidlösung. Beim Erkalten scheiden sich weisse, glänzende Krystallnadeln aus, welche durch Wasser unter Jodsilberabscheidung zersetzt werden.

D. Tommasi[2]) beobachtete, dass die Reduction des Chlorsilbers auf nassem Wege nur dann stattfindet, wenn das Chlorsilber unmittelbar vom Zink berührt wird; berührende Wasserstoffblasen reduciren nicht. Im Allgemeinen trete Reduction ein, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlorids grösser ist als die des Chlorsilbers, oder wenn die geringere Bildungswärme des neuen Chlorids durch eine bedeutende Lösungswärme desselben unterstützt werde, wie diess z. B. bei Kupferchlorid der Fall ist. Natriumamalgam wirke weder auf Chlorsilber noch auf Eisenchlorid reducirend [3]).

Mit der Annahme, dass die Veränderung des Chlorsilbers im Licht auf Reduction zu Ag^2Cl beruhe, stehe der Umstand nicht im Einklang, dass stark dunkelviolettes Chlorsilber noch fast genau die für AgCl berechnete Menge an Chlor enthielt.

Josef Maria Eder[4]) bestimmte die Löslichkeit des Silbernitrats in Weingeist von verschiedener Stärke, sowie in einem Gemisch von Alkohol und Aether und in mit Aether gesättigtem Wasser.

Auch die Löslichkeit des Silbersulfats in Wasser wurde bestimmt und gefunden, dasss bei 18° 100 Thle. Wasser 0,58 Thle. Ag^2SO^4 lösen. Alkalisulfate bewirken nur sehr geringe Erhöhung der Löslichkeit.

In Ammoniak unlösliches, arsenigsaures Silber resultirt nach J. W. Mallet[5]) durch Fällen von arsenigsaurem Natrium durch einen grossen Ueberschuss von salpetersaurem Silber und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser. Nur ein kleiner Theil des so behandelten Niederschlags löst sich in Ammoniak, und es scheint, als ob arsenigsaures Silber nur in Gegenwart von Ammoniaksalzen völlig löslich sei.

Silbererze. Diaphorit und Freieslebenit. (Analysen). Frieseit, ein neues Mineral von der Formel $Ag^6Fe^{13}S^{26}$ aus Joachimsthal. (C. Vrba[6]).)

Miargyrit und Kenngottit wurden von L. Sipöcz[7]) analysirt.

Silberkies, ein neues, früher für Markasit gehaltenes Mineral von Andreasberg besitzt nach A. Streng[8]) die Formel $AgFe^2S^3$.

1) R. Soc. Proc. 27, 120.
2) Gaz. chim. it. 8, 194.
3) Berl. Ber. 11, 1249.
4) J. pr. Ch. 17, 44.
5) Ch. News 38, 94.
6) N. J. Min. 1878, 531. Groth Z. 2, 153, 159.
7) Groth Z. 2, 111.
8) N. J. Min. 1878, 785.

Digitized by Google

Stützit, eine neue Species von Tellursilberblende Ag^4Te (?) aus Nagyag (?). (A. Schrauf[1]).)

Blei. Aehnlich dem Kupfer (s. p. 86) lassen sich nach P. Schützenberger[2]) auch andere Metalle in einem allotropen Zustand durch Electrolyse gewinnen. Bei der Electrolyse von Kalilauge unter Anwendung einer Bleiplatte als positivem Pol bildete sich auf der Kupferplatte am positiven Pol ein bläulicher Metallüberzug, der an die Luft gebracht rasch verschwindet, d. h. sich zu gelbem Bleioxyd oxydirt. Bei grösserem Bleigehalt der Lösung entsteht ein grauer Bleischwamm, der sich nach dem Trocknen in weniger als einer Stunde in gelbes Oxyd verwandelt; bei noch grösserem Bleigehalt oder genäherten Polplatten scheidet sich gewöhnliches Blei in Blättern aus.

Zur Raffinirung und Entsilberung des Werkblei's wendet N. S. Keith[3]) die Electrolyse an. Der von einer Weston'schen Maschine gelieferte Strom schlägt das Blei, welches in Platten in einer Bleisalzlösung aufgehängt ist, als Metallpulver nieder, welches durch eine hydraulische Presse geformt wird. Die fremden Metalle sammeln sich in Säcken, welche die Bleiplatten umhüllen. Der Metallschlamm in den Säcken wird getrocknet und mit Salpeter geschmolzen.

Ueber das Verhalten von Blei-Zinnlegirungen vor dem Löthrohr und über Erkennung von Chlor, Brom und Jod vor dem Löthrohr mittelst Wismuthsulfid gab Paul Casamajor[4]) nähere Mittheilung.

Zur Auffindung von Blei in Zinnüberzügen hatte vor 3 Jahren Fordos[5]) ein einfaches Verfahren (Betupfen mit Salpetersäure, Austrocknen und Zufügen von Jodkaliumlösung) angegeben; dieselbe Verfahrungsweise und Manipulation ist neuerdings von E. Rennard[6]) publicirt worden, nur wird noch vor dem Jodkaliumzusatz etwas Natriumacetat aufgegossen.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Bleis schlägt C. A. Cameron[7]) vor, das Blei mittelst einer Normallösung von Jodsäure zu fällen und die überschüssige Jodsäure im Filtrat mit unterschwefligsaurem Natrium zu titriren. Chlor-, Jod- und Bromalkalien lösen jodsaures Blei und ist die Methode daher nur bei deren Abwesenheit anwendbar.

Blei- und Thalliumchlorid, Dampfdichte. Henry E. Roscoe[8]) benutzte zur Bestimmung der Dampfdichte sehr

1) N. J, Min. 1878, 863.
2) Compt. rend. **86**, 1397.
3) Dingl. pol. J. **229**, 534; **230**, 75, 328.
4) Monit. scient. 8, 1057.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 66.
6) Ph. Z. Russl. **17**, 419.
7) Ch. News **38**, 145.
8) Berl Ber. **11**, 1196. R. Soc. Proc. **27**, 426.

Digitized by Google

hoch siedender Körper Ballons von glasirtem Porzellan mit langem Hals und von bekanntem Inhalt (etwa 300 cc.). Diese Ballons wurden in einer Muffel erhitzt, deren Temperatur durch miterhitzte Platingewichte calorimetrisch bestimmt werden konnte. 3 bis 9 gr. Substanz werden im lose mit Thonstopfen verschlossenen Ballon so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Der im Ballon nach dem Erkalten gebliebene Rückstand wird hierauf bestimmt. Zur Prüfung wurde die Dichte des Quecksilberdampfs bestimmt. Bei Thalliumchlorid musste zunächst festgestellt werden, dass kein freies Chlor abgegeben wird. Die Dampfdichte wurde zu 8,15, 8,06, 7,43, 8,60, 7,84 etc. gefunden bei Temperaturen von 837 bis 1026° (Berechnung 8,49 für TlCl = 238,07). Für Bleichlorid wurde die Dampfdichte zu 9,12, 9,72, 9,51, 9,64 gefunden bei Temperaturen zwischen 1046° und 1089°; für $PbCl^2$ = 277,14 berechnet sollte sie 9,62 sein.

Bleisesquioxyd. Das nach Winkelblech aus Hypochloriden und alkalischer Bleilösung entstehende gelbe Bleisesquioxyd ist nach H. Debray [1]) nur ein variables Gemenge von PbO und PbO^2. Beim Erhitzen von Bleisuperoxyd auf 440° entweicht so viel Sauerstoff, dass Pb^3O^4, Mennige, zurückbleibt; bei 350° verlangsamt sich die Gasentwicklung nach einiger Zeit und der Rückstand besteht dann aus Pb^2O^3, Bleiplumbat, welches eine grünlichbraune Farbe besitze. Dasselbe Product entsteht beim Erhitzen von Bleioxyd oder Bleicarbonat in einem Sauerstoffstrom auf 350°, doch ist die Umwandlung niemals vollständig, was auf Dissociationserscheinungen zurückgeführt wird.

Bleisulfat wird nach F. Matthey's [2]) zahlreichen Versuchen durch Erhitzen mit Kochsalzlösung theilweise unter Bildung von Natriumsulfat umgesetzt.

Bleimineralien. Melanochroït erhielt Stan. Meunier [3]) als meist amorpher Ueberzug auf Bleiglanz, welcher 6 Monate in Kaliumbichromatlösung gelegen hatte.

Ekdemit, ein neues, Bleichlorid und -arsenit enthaltendes Mineral. Hydrocerussit, ein wasserhaltiges Bleicarbonat aus Laangban. (Nordenskiöld [4]).)

Hyalotekit, Blei-Bariumsilicat von Laangban. (A. E. Nordenskiöld [5]).)

Eukrasit, ein neues Mineral von Brevig enthält Th, Ce, La, Di, Y, E. (S. R. Paijkull [6]).)

---

1) Compt. rend. 86, 513.
2) Arch. Pharm. [3], 13, 233.
3) Compt. rend. 87, 656.
4) Groth Z. 2, 306.
5) Groth Z. 2, 307. N. J. Min. 1878, 206.
6) N. J. Min. 1878, 209.

Digitized by Google

Ueber den Leadhillit von Matlock macht Em. Bertrand[1]) eine Mittheilung.

Thallium. Einige Thallium-Farbstoffe beschrieb Thomas W. Salter[2]). Citronengelbe Niederschläge erhält man beim Vermischen einer alkalischen Lösung von chromsaurem Kalium mit einer sehr verdünnten salpetersauren Thalliumlösung. Hellgelb ist der Niederschlag, wenn die chromsaure Kaliumlösung heiss und neutral angewendet wird, tiefgelb mit einem Gemische von 2 Theilen neutralem und 1 Theile doppeltchromsaurem Kalium, orangegelb mit gleichen Theilen der Chromsalze, orangeroth mit bichromat- und salpetersaurem Thallium allein. Wird letzterer Niederschlag mit Salpetersäure gekocht, so wird er roth oder orangebraun durch vorsichtiges Erhitzen. Thalliumgelb mit 3 Theilen Borsäure erhitzt gibt grüne bis blaugrüne Massen.

Cyanthallium geht nach C. Fronmüller[3]) beim Kochen seiner Lösung mit Schwefel in Rhodanthallium über, welches aus der filtrirten Lösung in weissen Blättchen sich abscheidet.

Doppelcyanüre des Cyanthalliums erhielt Vf. durch Auflösen der betreffenden Cyanmetalle in Cyanthalliumlösung. Es wurden dargestellt: Silberthalliumcyanür, TlCNAgCN, weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle von grosser Beständigkeit. Die Lösung reagirt stark alkalisch. Zinkthalliumcyanür, $ZnC^2N^2 \cdot Tl^2C^2N^2$, bildet weisse, reguläre Krystalle. Quecksilberthalliumcyanür, $HgC^2N^2Tl^2C^2N^2$, reguläre farblose Krystalle. Kobaltidcyanthallium, $Co^2Tl^6(CN)^{12}$, wurde durch Zusammenbringen von Kobaltoxydul, Thalliumoxydul und Blausäure und Erwärmen dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in farrrenkrautartigen Aggregaten und zeigt analoge Reactionen wie das Kobaltidcyankalium.

Durch Auflösen von Thalliumoxyd in 20procentiger Blausäure und Eindampfen im Vacuum entstanden farblose rhombische Krystalle von Thalliumcyanürcyanid, $Tl^2C^4N^4$. Der chemische Vorgang bei dieser Operation ist ein ziemlich complicirter; es entweicht CN und CO^2 und muss wohl Ammoniak gebildet werden, welches sich der leichten Zersetzbarkeit des Thalliumsalzes wegen aber nicht nachweisen liess. Das Cyanürcyanid verhält sich chemisch wie eine Verbindung von Oxyd- und Oxydulsalz; bestünde es wirklich aus einer Verbindung von TlC^3N^3 und TlCN, so wäre zu erwarten, dass auch Doppelsalze existiren, worin das Thalliumcyanür durch ein anderes Cyanmetall ersetzt ist. Die Darstellung solcher

1) Compt. rend. 86, 348.
2) Ch. News 37, 96.
3) Berl. Ber. 11, 91.

Digitized by Google

Verbindungen gelang jedoch nicht, da die in den Salzlösungen vieler Schwermetalle durch Thalliumcyanürcyanid hervorgebrachten, gefärbten Niederschläge aus den einfachen Cyanüren der betreffenden Metalle bestanden und somit das Thalliumcyanürcyanid völlig zersetzt worden war.

Das Thalliumcyanür, sowie seine Doppelverbindungen zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle; ein dem Thalliumcyanürcyanid entsprechendes Alkalicyanür ist aber bis jetzt nicht bekannt.

Nickel. Metallurgie des Nickels. (Badoureau[1].)

Carbonisirung des Nickels. Boussingault[2]) stellte Versuche an über den Einfluss der Carbonisirung auf die Eigenschaften des Nickels. 22 Tage in einem Cementofen erhitzt, lieferte das Nickel ein kohlenarmes Product; bei höherer Temperatur wurde ein an Kohlegehalt sehr hartem Stahl entsprechendes kohlereiches Cementnickel erhalten, dessen Eigenschaften aber von denjenigen des ursprünglichen Nickels kaum verschieden waren.

Einige Versuche, ob Nickelgehalt (5, 10 und 15 Thle. Ni auf 100 Stahl) das Eisen widerstandsfähiger gegen das Rosten mache, ergaben negative Resultate; indess sei es ausser Zweifel, dass einige nickelreiche Meteoreisen nicht rosten und eine Legirung von 63 Thln. Stahl und 37 Thln. Nickel sei ebensowenig unter Wasser angegriffen worden, wie das Meteoreisen von St. Catarina.

Nickel-Eisen. Durch Reduction eines Gemisches aus Eisenchlorür und Nickelchlorür mittelst Wasserstoff erhielt Stan. Meunier[3]) Legirungen von Eisen mit Nickel, welche mitunter schön krystallisirt waren. So konnte künstliches Taenit $NiFe^6$ dargestellt werden; auch gelang es, eine aus verschiedenen Legirungen zusammengesetzte Mischung zu erzielen, welche beim Anätzen die Widmanstätten'schen Figuren zeigte. Vf. versuchte mit Erfolg noch andere Eigenthümlichkeiten der Form meteorischer Massen nachzubilden.

Als Reagenz auf Nickelsalze wird von R. Böttger[4]) xanthogensaures Kalium als sehr empfindlich empfohlen; es entsteht ein gelber Niederschlag, resp. intensive Gelbfärbung; bei weiterem Zusatz von etwas Ammoniak bleibt diese Reaction bestehen, während die von Kupfersalzen bewirkte gelbe Fällung durch Ammoniak sofort verschwindet.

Erkennung von Nickel neben Kobalt. S. bei Natrium.

1) Monit. scient. 8, 184.
2) Compt. rend. 86, 509.
3) Compt. rend. 87, 855.
4) Ph. Z. Russl. 17, 598. Jahresber. des phys. Ver. Frankfurt a/M.

Digitized by Google

Zur Trennung des Nickels vom Eisen benutzen Margaret S. Cheney und Ellen Swallow Richards[1]) die Löslichkeit des Nickeloxydulphosphats bei Gegenwart von Natriumphosphat in Essigsäure, während das Eisen zurückbleibt. Indess ist bei mehr wie 3 Proc. Ni eine zweimalige Ausführung der Methode nöthig, um völlige Trennung zu erzielen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickelmetall führt William E. Gard[2]) in analoger Weise, wie bei Eisen üblich, mittelst Kupferchlorid oder besser Kupferammoniumchlorid etc. aus.

Die zur Analyse der Reichs-Nickel und Bronzemünzen dienenden Methoden wurden von E. Busse[3]) geprüft. Besprochen und mit Belegen versehen sind die Bestimmungsmethoden des Cu, Ni und Sn.

Die Trennung des Nickels von Zink führt F. Beilstein[4]) durch Einleiten von H^2S in die mit Citronensäure versetzte Lösung der Nitrate oder Sulfate aus; das Zink wird völlig abgeschieden, während alles Nickel in Lösung bleibt. Die anzuwendenden Vorsichtsmassregeln, sowie einige Beleganalysen sind in der citirten Quelle angeführt.

Nickeloxyduloxyd Ni^3O^4 ist nach H. Baubigny[5]) nicht magnetisch; es wird als metallgraue krystallinische Masse erhalten durch Ueberleiten feuchten Sauerstoffgases über Nickelchlorür, welches auf 440° erhitzt ist. Das Product geht bei starker Hitze in Nickeloxydul über unter einem Gewichtsverlust von $\frac{68}{1000}$, woraus die Formel berechnet wurde.

Nickelerz. J. Garnier[6]) stellte für den Garniérit die Formel $MgNiSiO^4 + nH^2O$ auf, doch fand sich auch ein Mineral, in welchem sämmtliches Nickel durch Magnesium ersetzt war.

Unter dem Namen Numeït werden ausgesuchte Stücke von Garnierit aus Neu-Caledonien als neuer Schmuckstein in den Handel gebracht. (R. v. Wagner)[7]).

Kobalt. Die Anwendbarkeit des Kobalts zu galvanoplastisch hergestellten Ueberzügen für Kupferdruckplatten etc. besprach A. Gaiffe[8]). Er verwendet eine neutrale Lösung von Ammonium-Kobaltsulfat und als Anode eine Platin- oder Kobaltplatte und empfiehlt den zu überziehenden Gegenstand vor dem Eintauchen bereits mit der Batterie zu verbinden.

1) Z. anal. Ch. **17**, 214. Sillim. Americ. Journ. [3], **14**, 178.
2) Z. anal. Ch. **17**, 514.
3) Z anal. Ch. **17**, 58.
4) Berl. Ber. **11**, 1715.
5) Compt. rend. **87**, 1082.
6) Compt. rend. **86**, 684.
7) Dingl. pol. J. **229**, 541.
8) Compt. rend. **87**, 100.

Digitized by Google

Edm. Becquerel[1]) reclamirte für sich und seinen Vater die Priorität bezüglich der Anwendung neutraler Ammonium-Kobalt-Doppelsalze für die galvanoplastische Abscheidung des Kobalts.

Als charakteristische Kobaltreaction erwähnte G. Papasogli[2]) die blutrothe Färbung, welche beim Eingiessen von Kaliumnitritlösung in die Lösung von Kobalt-Kaliumdoppelcyanür entsteht und welche auf der Bildung eines Nitrocyanürs des Kobalts und Kaliums beruhe. Eine ähnliche Färbung kann statt durch Nitrit auch mittelst eines Alkalipolysulfids bewirkt werden, wobei man am besten die Flüssigkeiten übereinander schichtet. Die farbige Substanz zersetzt sich beim Erwärmen der Flüssigkeit und wird von Aether nicht aufgenommen. Anwesenheit von Nickel beeinträchtigt die Reaction nicht.

Luteokobaltsalze. G. Vortmann[3]) theilt vorläufig mit, dass bei der Reaction zwischen Natriumpyrophosphat und den Lösungen der Luteokobaltsalze zunächst ein der Formel $Co^2(NH^3)^{12}$, $P^4O^{18}(ONa)^2$ entsprechender Niederschlag gebildet wird (von Braun und von Gibbs wurden andere Formeln angegeben). Es scheint sich auch noch eine natriumärmere Verbindung zu bilden. Pyrophosphorsaures Kalium erzeugt gelbe; bisweilen krystallinisch erstarrende, ölartige Tropfen, die ein kaliumhaltiges Kobaltsalz darstellen. Pyroantimonsaures Kalium gibt ebenfalls einen krystallinischen Niederschlag.

Purpureosalze. S. M. Jörgensen[4]) berichtete in ausführlicher Abhandlung, welche als erster Abschnitt einer grösseren Arbeit zu betrachten ist, über die Chloropurpureokobaltsalze. Die Purpureosalze zerfallen in viele Gruppen, welche alle dadurch charakterisirt sind, dass sie 2 Aequivalente electronegatives Radical fester gebunden enthalten, also gerade wie bei den Platindiammoniumsalzen. Ausser jener Reihe der Chlorosalze existirt noch eine ähnliche Reihe von Bromopurpureosalzen, und das wasserfreie »Azotate de Praseocobaltiaque« Fremy's liefert eine Reihe von Nitrotopurpureosalzen, welche Vf. später näher untersuchen will. Die von Gibbs und Genth dargestellten Xantho-Kobaltsalze sind dann wohl zweifellos als Nitropurpureosalze aufzuführen.

Veranlassung zu der Untersuchung bot das saure Chloropurpureokobaltsulfat, welches bei Behandlung von Purpureochlorid mit conc. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Auskrystallisiren in dunkelvioletten Prismen erhalten wurde. Ihre Formel ist

1) Compt. rend. 87, 130.
2) Gaz. ch. it. 8, 452.
3) Berl. Ber. 11, 2181.
4) J. pr. Ch. 18, 209.

Digitized by Google

$Cl^2[Co^2 10NH^3] \overset{SO^4}{(SO^4H)^3(SO^4H)^3} [10NH^3 \cdot Co^2]Cl^2$. Ferner wird noch gewässertes normales Sulfat $Cl^2(Co^2 10NH^3)2SO^4 + 4H^2O$ und das entsprechende wasserfreie Salz beschrieben. Das Nitrat $Cl^2(Co^2 10NH^3) 4NO^3$ scheint schon von Gibbs erhalten worden zu sein; die von ihm angegebene Formel ist aber durch einen Rechenfehler unrichtig. Ein Chlorobromid $Cl^2(Co^2 10NH^3)Br^4$ und das entsprechende Jodid wurden dargestellt, ebenso einige Doppelsalze, so ein Chloropurpureokobaltquecksilberchlorid, das betreffende Bromid und ein Jodid, deren Formeln z. Th. sehr complicirt sind. Weiter wurden beschrieben: Chloropurpureokobalt-Platinbromid $Cl^2[Co^2 10NH^3](PtBr^6)^2$, ein analog zusammengesetztes Chlorosiliciumfluorid, dessen Bildung als Erkennungsmittel für geringe Mengen von Kieselsäure neben Flusssäure dient. Zu der zu prüfenden Flüssigkeit fügt man 1—2^{cc} kalt gesättigter Chloropurpureokobaltnitratlösung; es entsteht bei Anwesenheit von 1 Proc. Kieselsäure und darunter sofort oder nach einigen Stunden ein glänzender, violettrother Niederschlag des Chlorosiliciumfluorids. Weiter wurden ein Dithionat, Hyposulfit, Chromat, Dichromat, Carbonate (mit $9H^2O$ und $1H^2O$), Oxalat, saures Tartrat, Pyrophosphat, Diphosphatpentamolybdat und ein entsprechendes normales Ammoniumsalz aus der Gruppe der Chloropurpureo-Verbindungen dargestellt. Im Uebrigen müssen wir auf die umfangreiche, mit zahlreichen Analysen versehene Originalabhandlung verweisen.

Kaliumkobaltocyanür erhielt A. Descamps[1]) in Form dunkelamethystblauer Krystallblättchen, als die Lösung des aus KCy und $CoCl^2$ erhaltenen rothbraunen Kobaltcyanürniederschlags in wenig Cyankalium mit Alkohol versetzt und auf 0° abgekühlt wurde. Die Verbindung ist unter Alkohol aufzubewahren und leicht zersetzlich. Viel Wasser scheidet alsbald $CoCy^2$ aus. Die Lösung in wenig Wasser ist dunkelroth, liefert mit Bleiacetat einen orangegelben und mit Kobaltsalzen einen dunkelgrünen Niederschlag. Analysirt wurde bis jetzt noch keine der Verbindungen.

Eisen. Silicium-Eisen. Ein 3 Kilo wiegendes Eisenstück, wahrscheinlich einem Hohofen entstammend, zeigte sich bei der von J. Lawrence Smith[2]) ausgeführten Untersuchung als äusserst widerstandsfähig gegen alle Reagentien, Flusssäure ausgenommen (Salzsäure, Königswasser griffen nur langsam an. Die Analyse ergab einen Gehalt von 15 Proc. Silicium. Ein ähnliches Eisenstück aus Nord-Carolina war von Shepard für kosmischen Ursprungs gehalten worden. — Daubrée fügte jener Mittheilung

1) Ann. chim. phys. [3], **15**, 430. Compt. rend. **87**, 1039.

2) Compt. rend. **87**, 926. Ch. News **38**, 299.

Digitized by Google

bei, dass das bis jetzt dargestellte, an Silicium reichste Eisen der Compagnie Terre-Noire nur 10 Proc. Si enthalte.

Die beim Bessermerprozess stattfindenden Reactionen hat Friedrich C. G. Müller[1]) eingehender Prüfung durch Analysen der betreffenden Chargen in ihrem verschiedenen Stadium unterworfen. Die bei der Analyse befolgten Methoden sind in einem Anhang beigefügt. Weiter sind Analysen der Bessermerschlacke angegeben, deren Natur und Verhalten beim Erhitzen an der Luft näher beschrieben ist.

G. H. Billings[2]) untersuchte die Veränderungen, welche das Eisen bei einem Zusatz von Ni, ferner von Cu, Pt, Sb, Bi, Mo, Zn, Pb und Ag hinsichtlich seiner Schmiedbarkeit u. s. w. erleidet.

Die metallurgische Abscheidung des Phosphors vom Eisen besprach P. Tunner[3]); die directe Darstellung von Eisen und Stahl Jos. v. Ehrenwerth[4]).

Ueber die Conservirung des Eisens durch einen Oxydul-Oxydüberzug mittelst überhitztem Wasserdampf. (Barff u. Guerout)[5]).

Ueber die Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften von Chromstahl kündigte Boussingault[6]) Versuche an.

Eisenoxydul. H. Moissan[7]) beobachtete, dass die verschiedenen Modificationen des Eisenoxyduls[8]), welche bei niederer oder hoher Temperatur dargestellt wurden, auch allotropische Magnetoxyde liefern.

Ueber die schon von Anderen beobachtete Reduction des Eisenoxyds bei höherer Temperatur zu Oxydul hat Wilhelm Suida[9]) bestätigende Versuche angestellt und gab ferner Vorschrift zur Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten mittelst Flusssäure.

Gemischte Magnetoxyde. Durch Glühen des aus Eisenchlorid mit überschüssigem Kalkwasser gefällten Niederschlags erhielt Karl List[10]) ein braunes Pulver, welches der Formel $CaO \cdot Fe^2O^3$ entsprach und vom Magneten angezogen wurde (der auf Eisenoxyd nicht einwirkt). Auch eine ähnliche Bariumverbindung wurde erhalten, desgl. ein Magnesiumferrat $MgO \cdot Fe^2O^3$, Nickelferrat NiO, Fe^2O^3. Auch mit Zink-, Kupfer- und Bleioxyd wurden magnetische Producte gewonnen. Auch die beim Glühen von Eisenoxyd mit Alkalicarbonaten erhaltenen Producte werden vom Magneten angezogen. Vf. setzt seine Untersuchung fort.

1) Berl. Ber. 11, 536.
2) Dingl. pol. J. 228, 427.
3) C.-Bl. 1878, 24.
4) C.-Bl. 1878, 105.
5) Monit. scient. 8, 361.
6) Compt. rend. 86, 1303. Ann. Chim. phys. [3], 15, 91.
7) Compt. rend. 86, 600.
8) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 89.
9) Z. anal. Ch. 17, 211.
10) Berl. Ber. 11, 1512.

Digitized by Google

Eisenoxyd. Die zur Darstellung dialysirter Eisenhydroxydlösung für pharmaceutische Zwecke empfohlenen Methoden sind nach Andrew und Blair in Arch. Ph. [3] **12**, 370 zusammengestellt und dabei auch nach John M. Maisch[1]) einige Reactionen der Flüssigkeit angegeben. Das käufliche Präparat sei stets chlorhaltig und als stark basisches Eisenoxychlorid zu betrachten.

Geglühtes Eisenoxyd wird nach A. Classen[2]) in Salzsäure löslich, wenn man es zuvor mit verdünnter Kalilauge kocht. Auch Rotheisenstein und Franklinit werden durch diese Behandlung in conc. Salzsäure löslich.

Doppelsulfate. A. Étard[3]) beschrieb einige Doppelsalze von Sesquioxydsulfaten. Eisen-Aluminiumoxydsulfat, $Al^2(SO^4)^3 \cdot Fe^2(SO^4)^3 + SO^4H^2$, wird erhalten, indem man 2 Mol. Eisenvitriol, 1 Mol. Aluminiumchlorid und etwas Salpetersäure vermischt und schliesslich einen grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure zufügt und erhitzt. Bei 200° scheidet sich ein krystallinisch sandiger Niederschlag aus, welcher mit Eisessig gewaschen wird und bei 120° getrocknet obige Verbindung darstellt. Beim Glühen hinterbleibt das weisse unlösliche Salz $Fe^2Al^2(SO^4)^6$.

Aus Eisenvitriol und Chromsäure werden die analogen Salze $Fe^2Cr^2(SO^4)^6 + H^2SO^4$ und $Fe^2Cr^2(SO^4)^6$ gewonnen; aus Aluminiumchlorid und Chromsäure die Salze $Al^2Cr^2(SO^4)^6 + H^2SO^4$ u. $Al^2Cr^2(SO^4)^6$. Ein Aluminium-Manganoxydsulfat $Mn^2(SO^4)^3 \cdot 2Al^2(SO^4)^3$ wurde erhalten durch Erhitzen der abgewogenen Mengen von Manganoxydulsulfat und Aluminiumsulfat auf 250° und Eintragen kleiner Portionen eines Gemisches aus gleichen Volumina Schwefelsäure und Salpetersäure. Es scheidet sich die Verbindung als kobaltblaues Pulver aus. Aus Eisensulfat und Mangansulfat erhält man bei 160° ein gelbes Salz $Fe^2(SO^4)^3 \cdot 2MnSO^4 + 3H^2SO^4$, welches bei 180° 2 Mol. H^2SO^4 verliert. Beim Eintropfen des oxydirenden Säuregemisches entsteht ein dunkelgrünes Krystallpulver von der Formel $Fe^2Mn^2(SO^4)^6$. Wird statt Eisensulfat Chromsäure angewandt, so entstehen die Salze $Cr^2Mn^2(SO^4)^6$ (dunkelgrüngelb) und $Cr^2Mn^2(SO^4)^6 + 2H^2SO^4$ (braun). Letzteres liefert beim Erhitzen an der Luft ein grünes Pulver von der Formel $Cr^2(SO^4)^3 \cdot 3MnSO^4$.

Ferrocyankalium. Nach F. Selmi[4]) wird eine alkalische Lösung von Blutlaugensalz beim Schütteln mit gefälltem Eisenhydroxyd zum Theil in Ferridcyanid verwandelt, worauf bei Reactionen auf Blausäure Rücksicht zu nehmen ist.

---

1) Americ. J. of Pharm. 1877. 340.
2) Z. anal. Ch. **17**, 182.
3) Compt. rend. **86**, 1399.
4) Berl. Ber. **11**, 1692.

Digitized by Google

Ueber das stauroskopische Verhalten der Krystalle des Ferrocyankaliums und des Eisenvitriols gab Fr. v. Kobell [1]) an, dass ersteres Salz bereits 1855 von ihm als optisch zweiaxig und letzteres als klinorhomboidisch erkannt worden sei.

Meteorite. Eine künstliche Hervorrufung jener Höhlungen und Erosionsformen, welche sich an Meteoriten finden, beobachtete Hauenschild an Cementsteinen, welche weissglühend durch einen kalten, kräftigen Luftstrom getroffen wurden. Daubrée [2]) theilte diese Beobachtung der Pariser Akademie mit als Stütze seiner theoretischen Anschauung über die Meteoritoberfläche.

Das Meteoreisen von Santa Caterina wurde von Daubrée [3]) näher besprochen.

Ein Meteor fiel im October 1877 bei Sokol-Banja in Serbien. Die Stücke (10 an Zahl, wovon das grösste 38 Kilo wog) wurden sofort gesammelt. S. M. Losanitsch [4]) analysirte die Meteormasse, welche 96,2 Proc. Silicat und 3,8 Proc. metallisches Eisen und etwas Eisenkies enthielt.

Meteoreisen von Augusta County, Virginia. J. W. Mallet [5]).

5 Meteorsteine, welche theils im vorigen Jahrhundert, theils im jetzigen auf bayerischem Boden niederfielen, sind von Gümbel [6]) analysirt worden. Vf. fügt einige Betrachtungen über die Bildungsweise der Meteorite im Allgemeinen bei.

Gediegenes Eisen aus Grönland erklärte J. Lawrence Smith [7]) für terrestrischen Ursprungs und wahrscheinlich durch die Einwirkung von Lignitlagern oder anderen organischen Materien auf die sie durchbrechenden Basaltgesteine entstanden. S. auch Daubrée [8]).

Ueber einen bei Zsadány gefallenen Meteorit gab V. Wartha [9]) vorläufige Mittheilung.

Meteorite von Rochester, Warrenton und von Cynthiana, welche im Dec. 1876 resp. Jan. 1877 gefallen waren, wurden von Lawrence Smith [10]) untersucht.

Meteorit von Hungen in Oberhessen (O. Buchner [11]).

Das von Lawrence Smith Daubréelit genannte meteorisch glänzend schwarze Mineral wurde von S. genauer analysirt und ihm die Formel $FeS \cdot Cr^2S^3$ (also dem Chromeisenstein correspondirend) beigelegt [12]).

---

1) Münch. Ber. 1878, 550.
2) Compt. rend. **86**, 517.
3) Compt. rend. **86**, 1433.
4) Berl. Ber. **11**, 96.
5) Sill. amer. J. **15**, 337. (1878).
6) Münch. Ber. 1878, 14.
7) Compt. rend. **87**, 674.
8) Compt. rend. **87**, 911.
9) Z. anal. Ch. **17**, 431.
10) Ann. chim., phys. [3], **18**, 41.
11) Groth Z. **2**, 630.
12) Ann. Ch. **194**, 304. Compt. rend **87**, 338.

Digitized by Google

Mangan. Gegossenes Roh-Mangan von 84,9 und von 87,4 % Mn Gehalt wurde nach P. Jordan[1]) auf der Hütte St. Louis bei Marseille dargestellt; noch manganreicheres Metall ist für praktische Anwendung nicht widerstandsfähig genug gegen die Luft. Bei der Herstellung des Manganeisens im Hohofen wurde ein auffallender Verlust (bis 10 Proc.) an Mangan beobachtet, was in Folge genauerer Prüfung der aus dem Ofen austretenden Dämpfe und Flammen als beruhend auf einer auffallenden starken Verflüchtigung des Mangans bei der herrschenden Weissgluht erkannt wurde; directe Versuche bestätigten diese Ansicht.

Ueber die Bestimmung des Mangans in Spiegeleisen und Eisenerzen lieferte E. Riley[2]) Beiträge, welche die seither angewandten Methoden kritisch beleuchten.

Die Bestimmung des Mangan's, Blei's, Kupfers, Zink's und Nickels durch Electrolyse beschrieb Alfred Riche[3]) in eingehender Weise.

Morawski und Stingl[4]) gründen eine volumetrische Bestimmung des Mangan's auf die Reaction zwischen $MnCl^2$ und Kaliumpermanganat, wobei durch ein Molekül des letzteren ($K^4Mn^4O^{16}$) 6 Atome $MnCl^2$ zu Hyperoxyd oxydirt werden. 10 Atome Eisen entsprechen 3 Atomen Mangan, und es ist daher leicht, den Wirkungswerth der auf Eisen gestellten Chamaeleonlösung zu berechnen. Die Manganlösung wird (des rascheren Klärens halber) bis nahe zum Kochen erhitzt und dann so lange Permanganat zugefügt, bis die Flüssigkeit am oberen Rand rosenroth erscheint. Bei Gegenwart von Eisen ist dasselbe zunächst durch Bariumcarbonat abzuscheiden; der Niederschlag kann sofort abfiltrirt werden. Die Verf. geben eine Anzahl von Beleganalysen, aus welchen hervorgeht, dass besonders bei kleineren Mangangehalten die Resultate befriedigend sind.

Schliesslich erwähnen die Verf. einer Vorrichtung, welche das leichte Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit bei der Bunsen'schen Braunsteinbestimmungsmethode verhindern soll. Die früher von Leclerc und Boussingault angewandte Methode der Manganbestimmung durch Zusatz von Bleisuperoxyd zu der salpetersaures Mangan, Eisen etc. enthaltenden Lösung und Titrirung durch Quecksilberoxydulnitrat, bis die durch das PbO^2 violettroth gewordene Flüssigkeit entfärbt ist, wurde von Deshayes[5]) für ganz unbrauchbar erklärt. Durch Anwendung von arseniger Säure oder besser arsenigsaurem Natrium statt des Quecksilbersalzes will Vf. die Me-

1) Compt. rend. **86**, 1874.
2) Dingl. pol. J. **227**, 493.
3) Ann. chim. phys. **18**, 508.
4) J. pr. Ch. **18**, 78, 96, 101.
5) Bull. soc. chim. **29**, 541.

Digitized by Google

thode brauchbar gemacht und auch für grosse Mangangehalte anwendbar gefunden haben. Einige Belege sind beigegeben, welche die erhaltenen Resultate durch die Bestimmung mittelst Brom controliren lassen.

Für die Stöckmann'sche Eisen-Mangantrennung lieferte G. Matzurke[1]) analytische Resultate.

Ueber Manganophosphate (Erlenmeyer) s. bei Phosphorsäure. Krystallographische Messungen derselben wurden von C. Haushofer[2]) ausgeführt.

Manganite. J. Risler[3]) stellte einige den Chromiten[4]) analoge Manganite durch Glühen von Kaliumpermanganat mit wasserfreien Metallchloriden dar. Calciummanganit, $CaMn^5O^{11}$, ist schwarz und krystallinisch; Bariummanganit, $BaMn^5O^{11}$, dunkelolivengrün; Strontiummanganit, $SrMn^5O^{11}$, schwarz und krystallinisch; Zinkmanganit, $ZnMn^5O^{11}$, braunroth, krystallinisch; Bleimanganit, $PbMn^5O^{11}$, schwarz und krystallinisch.

Die beim Weldon'schen Braunstein-Regenerationsprozess stattfindenden Vorgänge sind von A. Lamy[5]) in technischer und theoretischer Beziehung einer Besprechung unterzogen worden.

W. W. Fischer[6]) fand, dass die braune Lösung von MnO^2 Mn^2O^3 in Salzsäure wahrscheinlich Mangantetrachlorid enthält. Bei Anwendung von MnO^2 ist das Verhältniss zwischen Mn und Cl wie bei $MnCl^4$; bei Mn^2O^3 sei es $MnCl^2 + MnCl^4$.

Permanganat. Zur Titerstellung der Permanganatlösung fand J. Volhard[7]) die von ihm zu zahlreichen Bestimmungen verwendete titerbeständige Rhodanammoniumlösung sehr geeignet; Rhodanwasserstoffsäure wird in saurer Lösung geradeauf verwandelt in Schwefelsäure und Blausäure. 1^{cc} der Zehntelnormallösung nimmt also 4,8 mg O in Anspruch. Es muss reichlich mit Wasser verdünnt, dann Schwefelsäure zugesetzt und hierauf Permanganat beigefügt werden bis zur Röthung. Resultate genau.

Permanganat und Reductionsmittel. Th. Morawski und Joh. Stingl[8]) stellten zahlreiche Versuche an über die Zersetzungsproducte des Kaliumpermanganats bei Einwirkung reducirender Stoffe auf dasselbe. Die seitherige Annahme, dass die entstehenden braunen Niederschläge Hydroxyde des Mangans seien, erwies sich als irrig; die Producte sind kaliumhaltig. Rhodankalium wird durch $KMnO^4$ in neutraler Lösung nach der

1) Z. anal. Ch. **17**, 78.
2) Groth Z. **2**, 197.
3) Bull. soc. chim. **30**, 110.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 103.
5) Dingl. pol. J. **229**, 51.
6) Ch. Soc. J. 1878, 409. Berl Ber. **11**, 1696.
7) Ann. Ch. **190**, 1. C.-Bl. 1878, 156.
8) J. pr. Ch. **17**, 78.

Digitized by Google

Gleichung: $3KCyS + 4K^2Mn^2O^8 + 3H^2O = 2Mn^4KH^3O^{10} + 3KCyO + 3K^2SO^4$ zersetzt. Die Verbindung $Mn^4KH^3O^{10}$ war bei 100° getrocknet worden. Bei der Oxydation des Alkohols in neutraler Flüssigkeit wurde dieselbe Verbindung und Kaliumacetat erhalten. Oxalsäure in neutraler Lösung liefert zunächst oxalsaures Mangan; bei fortgesetztem Chamaeleonzusatz, bis dieses nicht mehr entfärbt wird, entsteht aber ebenfalls die braune Verbindung $Mn^4KH^3O^{10}$. Auch durch Glycerin wird dieser Körper als Reductionsproduct des $KMnO^4$ gebildet. Kaliumpermanganat gibt also 3 Atome O an oxydirbare Körper ab, wenn keine freie Mineralsäure zugegen ist.

Die entstehende Verbindung kann als ein Salz einer tetramanganigen Säure $H^4Mn^4O^{10}$ betrachtet werden. Die Verf. betrachten die Uebermangansäure als $H^4M^4O^{16}$ und folgern, dass 6 Atome O weniger fest gebunden sind als die übrigen. In diesem Sinne stellen die Verf. Strukturformeln für Kaliumpermanganat und seine Zersetzungsproducte auf.

Die Verbindung $Mn^3H^4O^8$ (über H^2SO^4 getrocknet) wird bei Einwirkung von Permanganat auf $MnCl^2$ erhalten; bei 100° tritt H^2O aus und es hinterbleibt der Körper $Mn^4H^2O^9$. Die erstgenannte Verbindung geht beim längeren Kochen mit Kalilauge oder K^2CO^3 in den Körper $Mn^4KH^3O^{10}$ über, welche ihrerseits beim Kochen mit $BaCl^2$-Lösung in die Verbindung $Mn^4BaH^3O^{10}$ (Ba=68,5) übergeht. $AgNO^3$ erzeugt den Körper $Mn^4AgH^3O^{10}$.

Die beim Glühen von Kaliumpermanganat hinterbleibende Verbindung, welche nach Rammelsberg $K^2Mn^8O^{11}$ sein soll, ist den Analysen der Verf. zufolge ebenfalls $Mn^4H^3KO^{10}$.

Die Wirkung von Reductionsmitteln auf uebermangansaures Kalium untersuchte auch Francis Jones[1]. Wasserstoff, durch Uebermanganlösung geleitet, verursacht die Abscheidung von wasserhaltigem Manganoxyd Mn^2O^3, sowohl aus neutraler, wie aus schwach saurer und alkalischer Lösung. Ammoniak bewirkt Reduction mit Stickgasentwicklung und Abscheidung von Mn^2O^3, nicht MnO^2, wie Wöhler angibt (Jahresbericht 1865 p. 150). Phosphorwasserstoff, Arsen und Antimonwasserstoff scheiden ebenfalls Mn^2O^3 ab. Oxalsäure verursacht zuerst die Bildung von oxalsaurem Manganoxydul und oxalsaurem Kalium, Wasser und Kohlensäure. Weiterer Zusatz von übermangansaurem Kalium bedingt dann die Abscheidung von Manganoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff, und die Bildung von kohlensaurem Kalium. Sauerstoff entwickelt sich auch in Gegenwart von Schwefelsäure, und wenn letztere auf MnO^2 in Gegenwart von Oxalsäure einwirkt. Sauerstoff entwickelt sich ferner,

1) Berl. Ber. 11, 258; Ch. Soc. J. 1878, 95.

Digitized by Google

wenn schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Manganoxydul, oder Manganchlorür auf übermangansaures Kalium einwirken.

Nach J. A. Wanklyn und W. J. Cooper [1]) absorbirt $KMnO^4$ in alkalischer Lösung NO (unter Bildung von MnO^2 und KNO^3), CO (nur in der Wärme schnell) und H, während N^2O und N keine Reaction geben.

Ein Manganblau stellte Gaston Bong [2]) dar durch Glühen eines Gemenges aus 3 Thln. Kieselsäure, 6 Thln. trockner Soda und 5 Thln. Calciumcarbonat oder 3 Thln. Kieselsäure, resp. 2 Thln. Kaolin, 8 Thln. Bariumnitrat und bis zu 3 Thln. Manganoxyd. Die Materialien müssen eisenfrei sein und in oxydirender Atmosphäre geglüht werden. Das schöne blaue Product, welches am besten mittelst Kaolin erhalten werde, könne eine Temperatur von etwa 1100° aushalten; noch höher erhitzt schmelze es zu einem rothen Glas. Säuren und bei längerer Einwirkung auch Wasser zersetzen das Product. Die Kieselsäure kann durch Borsäure ersetzt werden. Verf. benutzt die Entstehung jener blauen Masse auch als Reaction auf die Anwesenheit von Mangan in erdartigen Substanzen.

Manganmineralien. Hetaerolith, ein neues Mangan-Zinkerz von New Yersey (Gideon Moore [3]).)

Lithiophilit, ein Lithium und Eisenoxydul haltiges Manganphosphat aus Connecticut. (George Brush und Edw. Dana [4]).)

Dickinsonit, ein Mangan-Eisen-, Calcium-, Natriumphosphat aus Connecticut. (George Brush und Edw. Dana [5]).)

Triploidit, ein Mangan-Eisenoxydulphosphat aus Connecticut. (George Brush und Edw. Dana [6]).)

Eosphorit, wasserhaltiges Mangan-Aluminiumphosphat aus Connecticut. (George Brush und Edw. Dana [7]).)

Reddingit, wasserhaltiges Manganoxydulphosphat aus Connecticut. (George Brush und Edw. Dana [8]).)

Ganomalith. $(MnCaMgPb)SiO^3$ von Langban. (A. E. Nordenskiöld [9]).)

Iakobsit. $MnO(FeMn)^2O^3$ von Langban. (G. Lindström [10]).)

Manganhaltige Knollen, welche sich am Grunde des stillen Oceans zwischen Japan und den Sandwichinseln fanden und welche einen Bimssteinkern einschliessen, erklärt C. W. Gümbel [11]) als entstanden durch Ablagerung submariner Quellen um die

1) Phil. Mag. [5], 6, 288.
2) Bull. soc. chim. 29, 199.
3) N. J. Min. 1878, 210.
4) N. J. Min. 1878, 860. Groth Z. 2, 529.
5) N. J. Min. 1878, 859. Groth Z. 2, 529.
6) N. J. Min. 1878, 859. Groth Z. 2, 529.
7) N. J. Min. 1878, 858. Groth Z. 2, 529.
8) N. J. Min. 1878, 860. Groth Z. 2, 529.
9) Groth Z. 2, 308.
10) ibid.
11) N. J. Min. 1878, 869. Münch. Ber. 1878, 189.

Digitized by Google

Bimssteinbrocken. Die Analyse ergab MnO^2 (23,6 Proc.) Fe^2O^3 (27,4), Wasser (17,8), Kieselsäure (16,0), Thonerde (10,2), Natron (2,3) und noch viele Stoffe in geringerer Menge.

Chrom. Zur Aufschliessung des Chromeisensteins empfiehlt E. F. Smith[1]), das äusserst feine Erzpulver mit Bromwasser und Brom mehrere Tage lang auf 130—170° zu erhitzen.

Guignetgrün erhält man nach Aug. Scheurer-Kestner[2]) durch Glühen von Chromhydroxyd mit 5—6 Thln. krystallisirter Borsäure (auf wasserfreies Cr^2O^3 berechnet) und Digestion der theilweise geschmolzenen Masse mit Wasser, welches die Borsäure wieder auflöst und wasserhaltiges Oxyd (Guignet-Grün) hinterlässt.

Chloropurpureochrom-Verbindungen. Wird die himmelblaue Lösung des Chromchlorürs $CrCl^2$ mit Ammoniak übersättigt und der Oxydation preisgegeben, so resultirt nach S. M. Jörgensen[3]) eine schön roth gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Kochen mit HCl ein Chloropurpureochromchlorid $Cl^2(Cr^210NH^3)Cl^4$ abgeschieden wird. Es scheint der Kobaltverbindung ganz analog zu sein. Mit conc. Salpetersäure liefert die wässerige Lösung ein carminrothes Chloronitrat, $Cl^2(Cr^210NH^3)(NO^3)^4$, in welchem das Chlor durch Silberlösung nicht nachgewiesen wird; mit Siliciumfluorwasserstoffsäure entsteht ein Chloropurpureochromsiliciumfluorid $Cl^2(Cr^210NH^3)2SiFl^6$. Auch von der Existenz von Luteo- und Roseoverbindungen des Chroms hat Vf. sichere Anzeigen und beabsichtigt, diese Verbindungen eingehender zu untersuchen.

Chromblau. Eine Thon beim Brennen blau färbende Chromverbindung erhält man nach Gaston Bong[4]) durch Glühen eines Gemenges von 15 Thln. Borsäure, 15 Thonerde, 20 Magnesiumcarbonat und 2 Thln. Bariumchromat in oxydirender Atmosphäre. Das Product ist röthlich und färbt Thon beim Brennen hellblau.

Chromsäure. Bildung. Rud. v. Wagner[5]) erwähnte die zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure technisch anwendbaren Methoden und empfahl die Chromoxyd-Rückstände mit Natronlauge und Ferridcyankalium zu erhitzen, wobei glatte, auch in analytischer Beziehung beachtenswerthe Resultate erhalten werden.

Ueber Aufbewahrung von Chromsäure und Reductionserscheinung durch Alkohol. A. Gawalowski[6]).

Ein eigenthümliches Chromerz, ein chromhaltiges Eisenhydroxyd, welches sein Chrom an Säuren abgibt, wurde in Neu-Cale-

1) Z. anal. Ch. **17**, 514. Sill. amer. J. **15**, 198.
2) Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse **47**, 686. Bull. soc. chim. **29**, 288. Dingl. pol. J. **228**, 95.
3) J. pr. Ch. **18**, 248.
4) Bull. soc. chim. **29**, 201.
5) Dingl. pol. J. **227**, 368. Z. anal. Ch. **17**, 354.
6) Z. anal. Ch. **17**, 179.

Digitized by Google

donien gefunden. Zwei Analysen sind an der citirten Quelle angegeben [1]).

Uran. Die zur Aufarbeitung der Uranrückstände von Phosphorsäurebestimmungen empfohlenen Methoden besprachen F. Strohmer und A. Klaus [2]) und gaben ein Verfahren an, wobei die gepulverten Rückstände mit Natrium-Kaliumcarbonat geschmolzen werden. Dann ist mit Wasser auszulaugen, der Rückstand mit Königswasser zu lösen und mittelst NH^3 Uran und Eisen zu fällen. Das Uran löst man in conc. Lösung von Ammoniumcarbonat, wobei das Eisen zurückbleibt, übersättigt dann mit Salzsäure und fällt durch NH^3 das Uranoxyd-Ammoniak, dessen Lösung in Essigsäure zur Titerstellung benützt werden kann.

E. Priwoznik und L. Schneider [3]) gaben ausführliche Analysen von Joachimsthaler Uranoxydnatron (orange und hochorange) und Uranprotoxyd.

Kohlensaures Uranoxyd-Ammonium wird nach E. Burcker [4]) ausser nach der Methode von Péligot auch durch Vermischen von Uransalzlösung mit überschüssiger, conc. Ammoniumsesquicarbonatlösung, welche kein freies Ammoniak enthält, und darauffolgendes Verdunsten in gelben Krystallen erhalten. Da es sich bei der Trennung von Eisen und Uran durch Ammoniumcarbonat leicht ereignen kann, dass sich Krystalle jenes Doppelcarbonats dem Eisenniederschlag beimischen, so sei die Rose'sche Methode vorzuziehen.

Eine Analyse von Joachimsthaler Uranpecherz wurde von E. Reichardt [5]) publicirt.

Gold. Goldprobe durch Farbvergleichung der Legirung (V. Goldschmidt [6]).)

Zur Analyse von Gold- und Silberlegirungen legirt v. Jüptner [7]) das Metall mit der 5—8 fachen Menge Zink über der Gasflamme und löst in HNO^3. Die Lösung enthält alles Silber, Kupfer etc.; als Rückstand bleibt Gold ev. Platinmetalle und Zinnoxyd. Sind Letztere nicht zugegen, so kann das Gold direct gewogen werden; anderenfalls löst man in Königswasser, versetzt mit Salmiak, verjagt das Chlor und reducirt das Gold durch titrirte Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung. Aus der durch Permanganat bestimmten nicht oxydirten Eisenmenge ist das Gold zu berechnen. Einige Belegbestimmungen sind angeführt.

Goldamalgam, welches von festerem Amalgam durch sä-

1) Dingl. pol. J. **227**, 507.
2) Z. anal. Ch. **17**, 84.
3) Dingl. pol. J. **228**, 379, 556.
4) C.-Bl. 1878, 453; J. Pharm. Chim. [4], **27**, 347.
5) Arch. Pharm. [3], **18**, 130.
6) Z. anal. Ch. **17**, 142.
7) Wien. Anz. 1878, 161.

Digitized by Google

misches Leder durchgepresst ist, enthält nach Kasanzeff[1]) bei gewöhnlicher Temperatur constant 0,126 Proc. Au, bei 0° = 0,110 Proc. Au, bei 100° = 0,650 Proc. Au. Die filtrirbaren Amalgame sind also als den Lösungen fester Körper analog anzusehen. Als Filtermaterial dienten auch Capillarröhren von 0,15—0,40^{mm} Durchmesser. Die Zusammensetzung der durch Behandlung der Amalgame mit Salpetersäure erhaltenen Goldamalgame schwankt mit der Temperatur und der Concentration der Säure. Die auf diesem Weg dargestellten Amalgame sind gelb oder braun und enthalten 8,4—18,4 Proc. Hg.

Doppelcyanüre des Golds wurden von C. G. Lindbom[2]) beschrieben. Kalium-Goldcyanür $KAu(CN)^2$ erhält man am leichtesten beim Auflösen von Knallgold in Cyankaliumlösung. Die Verbindung $K(CN)^2Au(CN)^2 + 1^1/_2H^2O$ bildet sich aus Cyankalium und neutralem Goldchlorid. Jod löst sich in der heissen Lösung des Salzes und bildet $J^2Au(CN)^2K$. Auch andere jodirte, bromirte und chlorirte Doppelcyanüre sind dargestellt worden; ebenso die den erwähnten Kaliumsalzen entsprechenden Verbindungen des Natriums; ferner Ammonium-, Barium-, Strontium-, Calcium-, Cadmium-, Zink- und Kobalt-Golddoppelcyanüre verschiedener Art. Cyangoldsäure wurde aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure abgeschieden; sie zersetzt sich im Vacuum unter Blausäureentwicklung und Hinterlassung von Goldcyanür.

Zinn. Das Vorkommen des Zinns in Silicaten besprach F. Sandberger[3]), welcher im Lithionglimmer die Kieselsäure theilweise durch Zinnsäure vertreten fand.

Wird Zinnchlorür (2 Thle.) mit Kaliumchlorat (1 Thl.) gemischt und erhitzt, so entwickelt sich nach R. Böttger[4]) chlorige Säure (?) und es hinterbleibt eine gelbliche Masse, welche aus überchlorsäurem Kalium und Zinnchlorid besteht.

Zinntetrabromid beschrieben Thomas Carnelly und L. T. O'Shea[5]) genauer. Die Verbindung stellt prächtige, farblose Krystalle dar. Schmelzp. 30°, Siedepunkt (nicht corrigirt) 201°. Es raucht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, gibt aber beim Erwärmen Dämpfe. Es ist in kaltem Wasser ohne Zersetzung löslich, nach kurzer Zeit aber scheidet sich Zinnoxyd aus der Lösung ab; Kochen oder Zusatz von Salpetersäure beschleunigt die Zersetzung.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1255.
2) Bull. soc. chim. **29**, 416 aus Lunds Universitets Arskrift **12**.
3) N. J. Min. 1878, 748. Münch. Ber. 1878, 136.
4) Jahresb. des physikal. Ver. Frankfurt a/M. 1876. 12. Arch. Ph. [3], **12**, 275.
5) Ch. Soc. J. 1878, 55.

Digitized by Google

Platin. Die Gewinnung der Platinmetalle nach L. Opificius[1]) wurde früher erwähnt[2]).

Auflöslichkeit in rauchender Schwefelsäure. Nach Scheurer-Kestner[3]) wird Platin von rauchender Schwefelsäure in noch weit höherem Grade angegriffen, als von conc. Schwefelsäure. Bei der Destillation von Natriumpyrosulfat in einem Platingefäss wurde von letzterem für 1 Kilo rauchender Säure, welche gewonnen wurde, 1 gr. Platin gelöst. Selbstverständlich ist die Gestalt des Gefässes etc. von grossem Einfluss auf den Platinverlust.

Platojodonitrite. L. F. Nilson[4]) setzte seine früheren[5]) Untersuchungen über dieses Thema fort und beschrieb Platojodonitrite vieler einwerthigen, zweiwerthigen und sechswerthigen Metalle. Die meisten Salze wurden durch Zersetzung der Bariumverbindung mit den betreffenden Sulfaten dargestellt; nur ausnahmsweise mussten andere Methoden gewählt werden, z. B. zur Darstellung der Silber-, Blei- und der Hydroxylverbindungen wurde das Bariumsalz mit den resp. Nitraten gefällt; die Salze des Calciums und Strontiums wurden durch Einwirkung von Jod und Alkohol auf deren Platonitrite dargestellt. Das Silbersalz ist amorph, die Salze der übrigen Metalle (ausser der Thallium-, Blei- und Hydroxylverbindung, welche unlöslich sind) wurden in schönen gelben Krystallen erhalten. Viele Platojodonitrite sind leicht zersetzbar und ihre Lösung wird am besten im Vacuum abgedampft.

Diplatinophosphorchlorür, $PCl^3(PtCl^2)^2$, erhielt D. Cochin[6]) durch Zusammenschmelzen von Platinchlorür mit Diphosphorplatinchlorür $PtCl^2(PtCl^3)^2$. Der Körper löst sich in Alkohol unter Bildung des Aethers $P(OC^2H^5)^3(PtCl^2)^2$. Die dunkelrothe Lösung bildet mit substituirten Ammoniaken z. B. Anilin beim Erwärmen krystallinische Niederschläge von der Formel $P(OC^2H^5)^3Pt(C^6H^6N)^2+2HCl$. Diese Chlorhydrate sind schon von Schützenberger beschrieben worden. Auch die correspondirenden Methylverbindungen wurden erhalten. Ausserdem wurden folgende phosphorfreie Verbindungen als krystallinische Niederschläge dargestellt: $PtCl^2(C^6H^7N)^2$ und $PtCl^2(C^7H^9N)^2$.

Knallplatine. E. v. Meyer[7]) untersuchte einige seither wenig gekannten Verbindungen des Platins, die er »Knallplatine« nennt.

Nach Proust und Döbereiner entsteht aus Platinsalmiak

1) Monit. scient. 8, 485.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 110.
3) Bull. soc. chim. 30, 28. Compt. rend. 86, 1082.
4) Berl. Ber. 11, 879.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 116.
6) Compt. rend. 86, 1402.
7) J. pr. Ch. 18, 305. Tageblatt d. Naturforsch. Vers. Cassel 1878, 44.

Digitized by Google

und Kalihydrat ein gelbes, beim Erhitzen explodirendes Pulver. Bei jener Reaction werden indess je nach den Versuchsbedingungen vier verschiedenartige Knallplatine erhalten, die Pt, N, H, O und Cl enthalten. Beim Kochen von Platinsalmiak mit conc. Kalilauge wird nur die Hälfte des Stickstoffs als NH^3 ausgetrieben, er kann also kein Doppelchlorid sein. Bei Anwendung von wenig Kalilauge entsteht die Verbindung $Pt^4N^4Cl^4O^{12}H^{24}$, Tetrachlorknallplatin, als hellgelbes explosives Pulver. Aus dieser Verbindung nimmt Ammoniak 2 oder 3 Atome Chlor weg, je nach der Dauer der Einwirkung und es entstehen sehr explosive Körper.

Das Tetrachlorknallplatin gibt an Oxalsäure bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure 3 Atome O ab; beim Erhitzen für sich entlässt es bei 150° 4 Mol. H^2O. Durch Ersatz von Cl durch OH entsteht Trichloroxyknallplatin, $Pt^4N^4Cl^3(OH)O^{12}H^{24}$, welches der Muttersubstanz äusserlich gleicht. Ammoniak substituirt 2 At. Cl. durch Amid; Oxalsäure entzieht ihm 3 At. O und beim Erhitzen in Wasserstoff entlässt es 2 At. N als NH^3, während 2 At. N als solche frei werden.

Dichlorknallplatin, $Pt^4N^4Cl^2O^{12}H^{22}$, verhält sich gegen Oxalsäure, sowie beim Erhitzen wie Trichloroxyknallplatin; hält aber 1 At. Cl. fester gebunden und gibt im H erhitzt 3 Atome N als NH^3 ab. Chloroxyknallplatin, $Pt^4N^4Cl(OH)O^{12}H^{22}$, verliert beim Erhitzen 4 Mol. H^2O; durch H werden nur 2 At. N als NH^3 ausgeschieden.

Weingeistige Lösung von Kaliumselencyanat mit ebensolcher Lösung von Platinchlorid vermischt, erzeugt nach J. W. Clarke [1]) einen röthlichbraunen Niederschlag, aus dessen Lösung in kochendem Wasser fast schwarze Krystallschuppen der Verbindung $K^2Pt(CSeN)^6$ ausfallen. Spec. Gew. 3,377 bei 10°. Ein analoges Goldsalz konnte nicht in ganz reinem Zustand erhalten werden.

Davyum. S. Kern [2]) gab einige Reactionen des Davyums an. Aus sauren Lösungen fällt Schwefelwasserstoff braunes, in Königswasser lösliches Schwefeldavyum; nach dem Glühen ist dasselbe unlöslich.

Iridium. Ueber Bildung und Verhalten der Oxyde der Platinmetalle insbesondere des Iridiumoxyds bei höherer Temperatur lieferten H. Sainte-Claire Deville und H. Debray [3]) experimentelle Beiträge. Rhodium, Palladium, Iridium, Osmium und Ruthenium sind sämmtlich im Stande sich direct zu oxydiren. Die Oxyde resp. Säure-Anhydride der beiden letzten Metalle

1) Berl. Ber. **11**, 1325. Sill. amer. J. **16**, 199.
2) Ch. News **37**, 65.
3) Compt. rend. **87**, 441.

Digitized by Google

sind flüchtig und können hohe Temperatur ertragen ohne reducirt zu werden. In dieser Hinsicht können Osmium und Ruthenium neben Arsen und Antimon zu den Metalloiden gerechnet werden. Die Dissociationstension des Iridiumoxyds wurde mit Hülfe eines besonderen Apparates genauer bestimmt für Temperaturen von 822,8° bis 1139,0°, wobei sich ergab, dass die Dissociationstension jenes Oxyds nur von der Temperatur abhängt und dass Iridiummetall bei einer Temperatur von 1003,3° oder höher vollständig unoxydirbar ist. Etwas unter dieser Temperatur zeigte sich das Iridiumoxyd ein wenig flüchtig, wie auch Stas beobachtete.

C. Seubert[1]) führte Bestimmungen des Atomgewichts des Iridiums aus, da bis jetzt nur eine Bestimmung von Berzelius, die 197—198 ergab, vorlag. Vf. benutzte Iridiumammoniumchlorid und Iridiumkaliumchlorid, welche mit der nöthigen Vorsicht rein dargestellt worden waren. Der Iridiumsalmiak wurde im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom geglüht bis das Iridium in weissen, zusammenhängenden Blättchen zurückblieb. Aus dem Gewichtsverlust wurde Ir und $(NH^4)^2Cl^2$ berechnet. Das Mittel aus 7 Versuchen ergab für das Atomgewicht des Iridiums die Zahl 193,377.

Das Kaliumiridiumchlorid wurde im Chlorstrom durch gelindes Glühen von Wasser befreit und dann in Wasserstoffgas reducirt. Der Gewichtsverlust, die durch heisses Wasser ausziehbare Chlorkaliummenge, sowie die Quantität des zurückbleibenden Iridiums wurden bestimmt. Aus 8 Versuchen ergab sich als Mittel 193,094 und als Mittel sämmtlicher Bestimmungen 193,220, wenn H = 0,9975 oder 192,744, wenn H = 1 gesetzt wird. Hiernach kommt das Iridium im System der Elemente vor das Platin zu stehen und zwar, wenn man Pt und Pd in eine Vertikalreihe stellt, unter das Rhodium, mit dem es viele Uebereinstimmung des Verhaltens zeigt.

Doppelsalze des zweiwerthigen Iridiums wurden von C. Seubert[2]) beschrieben. Dieselben entstanden bei der Trennung des Iridiums vom Rhodium nach Bunsen's Methode mit saurem Natriumsulfit. Es konnten drei verschiedene Arten von Krystallen beobachtet werden; eine rahmgelbe Schuppen bildende Substanz ergab sich als $IrSO^3 \cdot 3Na^2SO^3 + 10H^2O$; breite milchweisse Nadeln bestanden aus $IrH^2(SO^3)^2 \cdot 3Na^2SO^3 + 4H^2O$ und in feinen weissen Nadeln wurde die von der letzterwähnten sich nur bezüglich des Wassergehalts unterscheidende Verbindung $IrH^2(SO^3)^2 \cdot 3Na^2SO^3 + 10H^2O$ erhalten.

Iridiumsalmiak löst sich in auf 70° erhitzter wässriger schwefli-

1) Berl. Ber. **11**, 1767. Dissertat. Tübingen, 1878.

2) Berl. Ber. **11**, 1761. Dissertat. Tübingen 1878.

Digitized by Google

ger Säure leicht zu einer im durchgehenden Licht rothbraunen, im auffallenden aber olivenfarbenen Flüssigkeit. Beim Eindampfen derselben schied sich unter Salzsäureentwicklung ein moosgrünes Krystallpulver aus, welches sich als das von Claus beschriebene Iridiumammoniumsesquichlorid, $Ir^2Cl^6 \cdot 6NH^4Cl + 3H^2O$, erwies.

Aus der Mutterlauge wurden orangerothe Krystalle erhalten, welche saurer Natur sind, aus Alkalicarbonaten Kohlensäure austreiben und entsprechende Salze bilden. Die Säure ist aufzufassen als $IrCl^2 \cdot SO^3H^2 + 4NH^4Cl$; das Ammoniumsalz ist $IrCl^2 \cdot (NH^4)^2SO^3 + 2NH^4Cl + 4H^2O$ und das Kaliumialz $IrCl^2 \cdot K^2SO^3 + 2NH^4Cl + 4H^2O$.

Palladium. Die specif. Wärme des Palladiums wurde von J. Violle[1]) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, welche durch gleich erhitztes Platin gemessen wurden. Bei 0° ist sie 0,0582; bei 500°: 0,0682; bei 1000°: 0,0782 und bei 1300°: 0,0842. Ferner sind noch die specif. Wärmen des Palladiums zwischen 0 und 100°, 0 und 200°, 0 und 300° etc. angegeben.

Die Schmelztemperatur des Palladiums wurde einmal durch Eintauchen des fast zum Schmelzen erhitzten Metalls in das Calorimeter bestimmt und ferner noch durch gleich starkes Erhitzen von Palladium bis zum Schmelzen und von Platin, welches zur Temperaturbestimmung diente. Der Schmelzpunkt liegt bei 1500°, doch erweicht das Palladium etwas bevor es schmilzt.

Die totale Schmelzwärme des Palladiums wurde zu 146,1 und für 1 gr. Metall gefunden, woraus sich als latente Schmelzwärme die Zahl 36,3" ergibt.

Bei Behandlung des gelben, schwer löslichen Palladiumchlorür-Ammoniaks $PdCl^2 \cdot 2NH^3$ mit Königswasser erhielten H. Sainte-Claire Deville und H. Debray[2]) eine nicht näher beschriebene Verbindung $Pd^2Cl^6 \cdot 4NH^3$, welcher ein unbekanntes Sesquioxyd zu Grunde liegt.

Vanadium. H. Baker[3]) beschrieb einige Fluorverbindungen des Vanadiums. Ein blättriges Kaliumfluoxyvanadat $6KFl \cdot V^2O^5 \cdot 2VOFl^3 + 2H^2O$ wurde durch Auflösen von Vanadpentoxyd in Wasserstoffkaliumfluoridlösung erhalten; aus warmer wässriger Flusssäure krystallisirt geht jene Verbindung in nadelförmiges Kaliumfluoxyvanadat $3HKFl^2 \cdot 2VOFl^3$ über. In ähnlicher Weise wurden mittelst Wasserstoffammoniumfluorid das blättrige Ammoniumfluoxyvanadat $6NH^4Fl \cdot V^2O^5 \cdot 2VOFl^3 + 2H^2O$ dargestellt, welches bei grösserem Zusatz des Wasserstoffammoniumfluorids in ein pyramidales gelbes Fluoxyvanadat $12NH^4Fl \cdot V^2O^5 \cdot 2VOFl^3$ übergeht. Durch Fluss-

1) Compt. rend. **87**, 981.
2) Compt. rend. **86**, 926.
3) Berl. Ber. **11**, 1722. Chem. Soc. J. 1878, 388.

Digitized by Google

säure wird das erstgenannte Ammoniumsalz in die nadelförmige Verbindung $3NH^4HFl^2 \cdot 2VOFl^3$ umgewandelt.

Zinkcarbonat und Vanadpentoxyd im richtigen Verhältniss in Flusssäure gelöst lieferten beim Verdampfen zweierlei Krystalle, von welchen die schwerer löslichen aus Zinkfluoxyvanadat, $2VOFl^3 \cdot ZnFl^2 \cdot ZnO + 14H^2O$, bestehen.

Ammoniumfluoxyhypovanadat, $2NH^4Fl \cdot VOFl^2 + H^2O$, wurde durch Zusatz von Wasserstoffammoniumfluorid zu der Lösung von Hypovanadinoxyd (hergestellt durch Einleiten von H^2S in eine Lösung des Pentoxyds in Flusssäure) in blauen Krystallen erhalten.

Die erwähnten Fluoxyvanadatkrystalle wurden z. Th. krystallographisch gemessen; die Verbindungen selbst sind den Fluoxyniobaten Marignac's wohl ähnlich, aber in der Zusammensetzung zeigt sich keine Analogie.

Ueber Sulfate des Vanadpentoxyds berichtete B. W. Gerland [1]). Vanadpentoxyd löst sich in Schwefelsäure zu einer syrupartigen rothbraunen Flüssigkeit. Beim Abdampfen der Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur (200°) wurde ein aussen grüner, innen ziegelrother Rückstand erhalten; die erwartete Verbindung $V^2O^5 \cdot 3SO^3$ konnte in dieser Weise nicht unzersetzt erhalten werden. Bei lebhaftem Kochen der Lösung des Pentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure wurde die Ausscheidung von Krystallen zweierlei Art beobachtet, die einerlei Zusammensetzung haben aber nicht vollständig von der Verbindung $V^2O^2(SO^4)^2$ zu trennen waren. Die Analysen ergaben indess annähernd die Formel $V^2O^5(SO^3)^2$. Die Verbindung $V^2O^5(SO^3)^2$ konnte rein erhalten werden durch Erhitzen des neutralen Sulfats $V^2O^5(SO^3)^3$ auf die Temperatur des schmelzenden Bleies.

Dialysirungsversuche der Lösung des Pentoxyds in Schwefelsäure ergaben, dass die bei niedriger Temperatur bereitete Lösung eine andere Constitution hat, wie die gekochte. Es sei anzunehmen, dass die kalt gehaltene Lösung eine molekulare Verbindung von Pentoxyd mit Schwefelsäure wäre, während die erhitzte Lösung die atomistische Verbindung Vanadylidsulfat, $V^2O^2(SO^4)^3$, enthalte.

Das Doppelsalz des Vanadylidsulfats mit Kaliumsulfat, $V^2O^5K^2O(SO^3)^2 \cdot 6H^2O$, bildet gelbe Krystalle, welche schon von kaltem Wasser zersetzt werden. Der dabei sich bildende braune Schlamm enthält Kalium und letzteres ist daher, obwohl es ursprünglich als Sulfat zugesetzt worden war, in Verbindung mit dem Vanadyl getreten,

1) Berl. Ber. 11, 98. Ch. News 37, 127.

Digitized by Google



woraus auf die rationelle Formel $V^2O^2 \begin{matrix} O^2K^2 \\ O^2SO^2 \\ O^2SO^2 \end{matrix}$ zu schliessen sei. Analog verhält sich Ammoniumsulfat.

Vf.[1]) beschrieb ferner eine Reihe von Sulfaten des Vanadtetroxyds. $V^2O^2 2SO^4$, durch schnelles Kochen der Lösung von V^2O^4 in einem Ueberschuss von H^2SO^4 erhalten, löst sich nur sehr schwer in Wasser; aus der Lösung krystallisirt $V^2O^2, 2SO^4 + 7H^2O$. In feuchter Luft verwandeln diese Krystalle sich in solche von $V^2O^2 \cdot 2SO^4 + 13H^2O$, welche beim Trocknen bei 100° in $V^2O^2SO^4 + 3H^2O$ übergehen.

V^2O^4 mit Ueberschuss von Schwefelsäure auf 120° erhitzt bildet harte, blaue Krystalle von $V^2O^2H^2 3SO^4 + 3H^2O$; eine Verbindung mit 2 Mol. H^2O und eine solche $V^2O^2H^4SO^4 + 2H^2O$ wurden ebenfalls erhalten.

Ueber Vanadmineralien. (F. A. Genth[2]).).

Metallisches **Niob** ist nach H. E. Roscoe[3]) hell stahlgrau und stark metallglänzend, wird weder von Salzsäure, Salpetersäure, noch Königswasser angegriffen, löst sich aber leicht in concentrirter Schwefelsäure. Spec. Gew. bei 15,5°: 7,06.

Wird Niobpentachloriddampf durch eine glühende Glasröhre geleitet, so bildet sich Niobtrichlorid, $NbCl^3$, als krystallinische, metallglänzende Kruste, manchmal auch in langen dichroitischen Krystallen. Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich leicht mit HNO^3. In CO^2 erhitzt bildet es Oxychlorid.

Sipylit, ein neues Niobat. (J. W. Mallet[4]).)

Eukrasit, ein neues **Thor**silicat aus Barkevik in Norwegen. (S. R. Paikull[5]).)

Pseudobrookit, ein neues **Titan**mineral aus Siebenbürgen. (A. Koch[6]).)

Molybdän. Zersetzung von Molybdänlösung. Sergius Kern[7]) bestätigt die von Andern gemachte Beobachtung, dass nämlich die zu Phosphorsäurebestimmung benutzte molybdänsaure Lösung unter dem Einflusse des Lichtes Niederschläge oder Krusten absetzt.

Blaue Molybdänlösung. Beim Uebergiessen eines molybdänsauren Salzes mit warmer verdünnter Salzsäure wird nach O. Maschke[8]) eine dunkelblaue Lösung erhalten, aus welcher sich bei Zusatz von Kochsalz ein schwarzblauer Niederschlag abscheidet.

1) Ch. News **37**, 11.
2) Groth Z. **2**, 1.
3) Ch. News **37**, 25.
4) Groth Z. **2**, 192.
5) Groth Z. **2**, 308.
6) N. J. Min. 1878, 652.
7) Ch. News **37**, 98.
8) Monit. scient. **8**, 714.

Digitized by Google

Die blaue Flüssigkeit, bei deren Darstellung etwas Zucker zugesetzt wurde, wird äusserst leicht durch Alkalien und durch Oxydationsmittel wie Chlor, salpetrige Säure etc. entfärbt. Vf. benutzt diese Reaction zur Nachweisung von Nitriten in Brunnenwasser und gibt specielle Vorschrift für diese Methode, welche 1 Millionstel salpetrige Säure in 1 cbcm. Salpeterlösung noch erkennen lasse. Die Lösung verblasst beim Aufbewahren.

Zur Erkennung von Molybdän nach Schön's Methode (Blaufärbung beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure) gab Vf. eine kleine Modification an.

Molybdänglanz überzieht sich nach A. Cossa [1]) in Goldchloridlösung nach 2 Tagen mit Gold.

Ueber Molybdänglanz von Biellese. (A. Cossa [2]).)

Wolfram. Wolframate des Al, Fe, Cr, U, Sb und Bi beschrieb J. Lefort [3]).

Die Einwirkung von Wolframsäure, Titansäure und Kieselsäure auf Kaliumcarbonat prüften E. J. Mills und D. Wilson [4]).

1) Berl. Ber. 11, 153.
2) Groth Z. 2, 206.
3) Ann. chim. phys. [5] 15, 321. Compt. rend. 87, 748.
4) Ch. Soc. J. 1878, 360.

Digitized by Google

Organische Chemie.

Allgemeines.

Walther Hempel[1]) beschreibt ein Verfahren der gleichzeitigen Bestimmung des C, H und N organischer Verbindungen. Mit Hülfe einer Töpler'schen Quecksilberluftpumpe wird eine wie zur Stickstoffbestimmung nach Dumas zugerichtete Verbrennungsröhre, zwischen welche und die Luftpumpe Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure eingeschaltet sind, luftleer gepumpt. In der luftleeren Röhre wird alsdann die Verbrennung wie gewöhnlich ausgeführt, CO^2 und H^2O werden in den Absorptionsapparaten zurückgehalten, N wird nach Beendigung der Verbrennung in einen graduirten Cylinder durch die obengenannte Luftpumpe, welche gleichzeitig die Röhre leerpumpt, getrieben, um dort gemessen zu werden. Die Einzelheiten dieser sinnreichen Methode sind in der Abh. nachzusehen, in welcher gleichfalls eine practische Anweisung zur Herstellung der für die Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen erforderlichen Pfropfen metallischen Kupfers sowie einige andere Details der Ausführung solcher Analysen zu finden sind. Die Methode eignet sich besonders zur Analyse beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck explodirbarer Stoffe, wie Nitroglycerin.

Eine neue Methode der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper haben E. Pflüger, D. Finkler und F. Oppenheim[2]) beschrieben. Diese Methode besteht darin, dass die Substanz im Vacuum verbrannt, die gebildete CO^2 und N volumetrisch und H^2O durch Wägung bestimmt wird.

E. A. Grete[3]) empfiehlt stickstoffhaltige Stoffe, wie Hornabfälle, Wolle, Leder behufs Zertheilung zum Zwecke der Analyse, resp. Stickstoffbestimmung mit conc. Schwefelsäure zu digeriren.

Aus einer grossen Anzahl von Versuchen H. Ritthausen's und H. Settegast's[4]) geht hervor, dass bei Stickstoffbestimmung in Proteïnstoffen die Methode von Dumas allein zuverlässige

1) Z. anal. Ch. **17**, 409.
2) C.Bl. 1878, 741, aus Pflüger's Archiv **18**, 117.
3) Berl. Ber. **11**, 1558.
4) C.Bl. 1878, 217; Z. anal. Ch. **17**, 501 aus Pflüger's Archiv **16**, 293.

Digitized by Google

Resultate gibt, da nach Varrentrapp-Will in einigen Fällen 0,76 bis 1,5% N weniger gefunden wurden als nach Dumas. Bei einigen Proteïnstoffen (Gluten-Caseïn und Gliadin) wichen die Resultate beider Verfahren nicht mehr als um 0,1—0,14% von einander ab.

Ueber die Eigenschaft der Kupferdrahtnetzspirale, Wasserstoff zu absorbiren und die Bedeutung dieser Eigenschaft für die Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, siehe O. Lietzenmayer [1]).

Elementaranalysen auf nassem Wege. J. A. Wanklyn und W. Cooper [2]). Fortsetzung alter Untersuchungen über Oxydation mittelst alkalischer Uebermangansäurelösung. Rohrzucker mit Kaliumpermanganat und überschüssigem Alkali abgedampft liefert Wasser, Kohlensäure und Oxalsäure $C^{12}H^{22}O^{11} + O^{20} = 11H^2O + 4CO^2 + 4C^2O^3$. Traubenzucker lieferte 20,7 Theile Kohlenstoff als oxalsaures Salz; Olein sehr viel, Benzoesäure nur wenig.

Eine Wasseranalyse (Best. org. Subst. (Cellulose) im Trinkwasser) unter Anwendung dieses Princips beschreiben dieselben Autoren [3]).

Alb. Fitz [4]) berichtet über Schizomyceten-Gährungen. Bei der Glyceringährung tritt neben Buttersäure auch Essigsäure auf. Die Mannitgährung liefert als flüchtige Säuren Buttersäure und kleine Mengen von Capron- und Essigsäure, ferner an nicht-flüchtigen Säuren Bernsteinsäure und Milchsäure. Stärkegährung gibt ein stark saures Destillat; es wurden im Destillat, nach Entfernung des Alkohols, Buttersäure und Essigsäure, im Rückstand Bernsteinsäure und eine syrupförmige Säure gefunden. Inulin, sowie Rohrzucker, Dextrose und Lävulose geben wohl die nämlichen Producte wie Stärke. Milchzucker wird von den gährungserregenden Pilzen der Gattungen Saccharomyces und Mucor nicht invertirt und nicht in Gährung versetzt, wohl aber von Schizomyceten; er liefert viel Aethylalkohol und kleine Mengen eines kohlenstoffreicheren Alkohols. Dulcit gab wenig Alkohol, viel flüchtige Säure (11 gr. Ca-Salz aus 20 gr. Dulcit) und eine Spur nicht flüchtige Säure, wahrscheinlich Bernsteinsäure. Die flüchtige Säure besteht aus Buttersäure mit kleinen Mengen einer höheren und einer niedereren Säure. Quercit lieferte nur Buttersäure; Erythrit gab Alkohol und flüchtige Fettsäure, neben einer Spur nicht flüchtiger Säure. Die Gährung wurde gestört durch den Schwefelwasserstoff-Schizomicet. Glycolsaures Calcium liess sich in Gährung versetzen.

Im zweiten Theile der Abhandlung beschreibt A. F. die Fer-

---

1) Berl. Ber. **11**, 306 u. pag. 86 d. Bds.
2) Ch. News **38**, 133. Berl. Ber. **11**, 1335.
3) Phil. Mag. [5] **5**, 464.
4) Berl. Ber. **11**, 42.

Digitized by Google

ment-Organismen. Er bespricht verschiedene Formen der Gattung Bacillus und unterscheidet zwischen Aethyl- (oder Bacillus subtilis) und Butyl-Bacillus. Der Letztere gibt aus Glycerin fast reinen normalen Butylalkohol; ferner beschreibt A. F. noch ein neues Buttersäureferment, welches mit milchsaurem Calcium normale Buttersäure reichlich liefert. Noch reichlicher bildet sich normale Buttersäure aus Stärke durch Bacillus subtilis, ohne dass, wie es scheint, vorher Milchsäure entsteht. Ausser den beiden Bacillen gibt es noch einen Spaltpilz, der Glycerin in Gährung versetzt. Bezüglich dieses, sowie der Details der Gährversuche sei auf die Abh. verwiesen.

Wirkung des Kupferzinkpaares auf organische Verbindungen. J. H. Gladstone und A. Tribe[1]). Das trockne Paar mit Methyljodid in wohlverkorkten Flaschen zusammengebracht veranlasst nach einiger Zeit die massenhafte Entstehung von Zinkmethjodid, analog Frankland's Zinkäthjodid. Im Wasserstoffstrom auf 60° erhitzt liefert dies farbloses, reines Zinkmethyl, während in der Flasche Zinkjodid zurückbleibt. Zink allein bringt die Entstehung der Methylverbindung nicht hervor. Dies ist die einfachste und beste Darstellungsweise von Zinkmethyl, fast die theoretische Menge lässt sich erhalten.

Groth's Zeitschrift 2ter Band enthält an **Krystallbeschreibungen:**

C. Haushofer: p-Brom-m-sulfophenylpropionsäure, $C^6H^3(C^3H^5O^2)Br(SO^3H)\cdot 2^1/_2H^2O$: rhombisch. pag. 91.

— Saures Ca-salz $(C^9H^8BrSO^5)^2Ca \cdot 8H^2O$: monosymmetrisch.

— Saures Ba-salz $(C^9H^8BrSO^5)^2Ba \cdot 8H^2O$: asymmetrisch.

— Saures m-sulfophenylpropions. Barium, $(C^9H^9SO^5)^2Ba \cdot 5H^2O$: asymmetrisch. pag. 92.

— Diimidoanisnitril, $C^{26}H^{26}O^8N^2$: monosymmetrisch. pag. 93.

A. Villiers: Saures essigs. Natrium, $C^2H^3NaO^2 \cdot C^2H^4O^2$. pag. 112.

W. J. Lewis: Quercit, Inosit. pag. 190.

V. v. Zepharovich: Mononitrohephtylsäure, $C^6H^{11}(NO^2)O^2$: monosymmetrisch; Dinitrohephtylsäure, $C^6H^{10}(NO^2)^2O^2$: monosymmetrisch. pag. 196.

— Salzs. Allylaminbromid, $NH^2_C^3H^5Br^2 \cdot HCl$: monosymmetrisch. pag. 197.

E. S. Dana: Aethylidenargentamin - Aethylidenammoniumnitrat, $C^4H^{10}N^3O^3Ag$: asymmetrisch; dessen Hydrat: $8(C^4H^{10}N^3O^3Ag)\cdot 5(H^2O)$: monosymmetrisch. p. 205.

L. Prunier: Quercit. pag. 513.

1) Ch. Soc. J. 1879, 107.

Digitized by Google

J. Strüver: Santoninderivate. pag. 588.

1) Santonin, $C^{15}H^{18}O^3$: rhombisch. Schmp. 170°.
2) Parasantonid, $C^{15}H^{18}O^3$: rhombisch. Schmp. 110°.
3) Santonid, $C^{15}H^{18}O^3$: rhombisch. Schmp. 127°5.
4) Metasantonin, $C^{15}H^{18}O^3$. Schmp. 160°. rhombisch.
5) Metasantonin, $C^{15}H^{18}O^3$. Schmp. 136°. monosymmetrisch.
6) Santonsäure, $C^{15}H^{20}O^4$. Schmp. 161—163°. rhombisch.
7) Metasantonsäure, $C^{15}H^{20}O^4$. Schmp. 161—167°. rhombisch.
8) Parasantonsäure, $C^{15}H^{20}O^4$: rhombisch.
9) Santoninsäure, $C^{15}H^{20}O^4$: rhombisch.
10) Santonsäure-Aethyläther, $C^{15}H^{19}O^4_C^2H^5$: rhombisch. Schmp. 94—95°.
11) Santonsäure-Methyläther, $C^{15}H^{19}O^4_CH^3$: rhombisch. Schmp. 86—86°5.
12) Metasantonsäure-Methyläther, $C^{15}H^{19}O^4_CH^3$. Schmp. 101°5 bis 102°5. monosymmetrisch.
13) Parasantonsäure-Aethyläther, $C^{15}H^{19}O^4_C^2H^5$. Schmp. 172°. rhombisch.
14) Parasantonsäure-Methyläther, $C^{15}H^{19}O^4_CH^3$. Schmp. 183 bis 184°. rhombisch.
15) Natriumsantoninat, $2(C^{15}H^{19}O^4Na) \cdot 7H^2O$ (?). rhombisch.
16) Santonylchlorür, $C^{15}H^{19}O^3Cl$. Schmp. 170—171°. rhombisch.
17) Santonylbromür, $C^{15}H^{19}O^3Br$. Schmp. 145°5. asymmetrisch.
18) Metasantonylchlorür, $C^{15}H^{19}O^3Cl$. Schmp. 139°. rhombisch.
19) Hydrosantonid, $C^{15}H^{20}O^3$. Schmp. 155—156°. rhombisch.
20) Hydrosantonsäure, $C^{15}H^{22}O^4$. Schmp. ca. 170°. rhombisch.
21) Natriumhydrosantonat, $C^{15}H^{21}NaO^4 \cdot 3H^2O$. rhombisch.
22) Kaliumhydrosantonat, $C^{15}H^{21}KO^4 \cdot 2H^2O$: monosymmetrisch.
23) Wasserhaltige Photosantonsäure, $C^{15}H^{20}O^4 \cdot H^2O$: rhombisch.

Rugg. Panebianco: Santonsäurebenzyläther, $C^{15}H^{19}O^4 \cdot C^7H^7$: rhombisch. pag. 624.

— — Tribenzylaminderivate: pag. 625.

Tribenzylamin: monosymmetrisch. Platinsalz: monosymmetrisch. Salzs. Salz: hexagonal, rhomboedrisch. Sulfat: monosymmetrisch. Alaun: regulär. Nitrat: rhombisch.

Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

Allgemeines.

Ueber die Verbrennung kleiner Mengen von Kohlenwasserstoffen im Gemenge mit Luft durch glühenden Palladium- oder Platin-

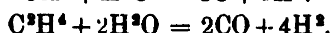
Digitized by Google

draht hat J. Coquillion[1]) erneute Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, dass Aethylen in Mischung mit Luft explosibler ist als Sumpfgas, dass ferner bei Anwendung von Palladiumdraht seltener Explosion eintritt, als bei der von Platin, und dass endlich beide Metalle bei Weisglühhitze gleichmässig die Fähigkeit haben, kleine Gasvolumina zu verbrennen. J. C. hat einen Apparat construirt, den er Grisoumètre portatif (Grubengasmesser) nennt, und bei welchem unter Einhaltung der in der Abhandlung angegebenen Verhältnisse auch bei Anwendung von Platindraht eine Explosion nicht zu fürchten ist.

J. Coquillion[2]) zeigt, dass Kohlenwasserstoffe wie Methan, Aethylen und Acetylen beim Leiten über rothglühenden Palladiumdraht zerfallen in Kohlenstoff und Wasserstoff; sind die Gase mit Wasserdampf gemengt, so entstehen Kohlenoxyd und Wasserstoff nach den Gleichungen:

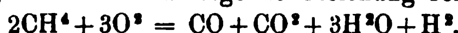


$$CH^4 + H^2O = CO + 3H^2.$$



$$C^2H^4 + 2H^2O = 2CO + 4H^2.$$

Leitet man Gemische der Gase mit wenig Luft über rothglühenden Palladiumdraht, so kann man folgende Gleichung realisiren:



$$2CH^4 + 3O^2 = CO + CO^2 + 3H^2O + H^2.$$

Bei noch grösserem Ueberschuss von CH^4 bildet sich noch mehr CO und H. J. C. bemerkt, dass die Resultate dieser Versuche sich in Uebereinstimmung befinden mit denen Schützenberger's, welcher fand, dass der electrische Funke aus Gemischen von Kohlenwasserstoffen und Wasser, CO und H bildet.

Ueber die Frage, ob Explosionen in Gruben nur durch das Vorhandensein von Grubengas veranlasst sein können oder ob das Hereinbringen einer Flamme in Räume, deren Luft mit Kohlenstaub geschwängert ist, schon eine Explosion zu Stande bringen kann, liegen einige Mittheilungen vor, auf die verwiesen sei[3]).

Ueber das russische **Kerosin** (Petroleum) und seine Eigenschaften gegenüber dem amerikanischen macht J. Biel[4]) Mittheilung. Die russischen Sorten stehen den amerikanischen bezüglich der Reinheit im Allgemeinen nach; namentlich ist die Feuergefährlichkeit bei ersteren eine grössere. Die Lichtstärke der russischen Kerosine ist dagegen eine bedeutend höhere als die der amerikanischen. Es fand

1) Compt. rend. **87**, 795.
2) Compt. rend. **86**, 1197.
3) Coquillion, Compt. rend. **86**, 1320; L. Simonin, Compt. rend. **87**, 195 und Dingl. pol. J. **227**, 315; Lawrence Smith, Ann. chim. phys. [5] **14**, 144 (führt die Explosion einer Mühle darauf zurück, dass die feine Vertheilung des Mehlstaubes in der Luft, letztere explosiv gemacht habe); Berthelot, Ann. chim. phys. [5], **15**, 240.
3) Pharm. Z. Russl. **17**, 129.

Digitized by Google

sich, dass sämmtliche amerikanischen Erdöle durch rohe Salpetersäure rosenroth bis violett gefärbt werden, wogegen die russischen damit eine strohgelbe Farbe annehmen. Diese Reaction könnte event. zur Feststellung des Ursprungsortes dienen.

R. Lissenko [1]) berichtet über russisches und amerikanisches Kerosin.

Carl Häussermann [2]) bespricht die Unterschiede der von Nordamerika aus in den Handel gebrachten **„Benzine"**. Dieselben sind theils Theerbenzine, Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, theils Petrolbenzine, Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2} und C^nH^{2n}. Die ersteren finden in der Anilinfarbenindustrie Verwendung, während man aus den letzteren durch Destillation »Gasoline«, »Neolin« oder »Petroläther« (unter 85° siedend), Benzin (zwischen 85 und 115° siedend) und »Putzöl« oder »Terpentinölsurrogat« (bei 115° im Kessel bleibend und zwischen 120 und 150° siedend) gewinnt. Auch das Theerbenzin aus Nordamerika enthält meist bis zu 6 Volumprocenten des Ganzen betragende Mengen unter 80° siedender Kohlenwasserstoffe (CS^2 enthaltend), besteht aber im Uebrigen fast ganz aus Benzol und Toluól. Auch Camille Vincent und Delachanal [3]) haben Rohbenzin aus Theer untersucht. In den unter 80° siedenden Antheilen fanden sie CS^2, Alkohol und Methylcyanid, neben den schon bekannten Kohlenwasserstoffen. Bezüglich ihres Verfahrens zur Nachweisung dieser Verbindungen sei auf die Abhandl. verwiesen.

Auf eine Abhandlung von G. Thenius [4]) über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der **Holzöle** aus dem Holztheer, worin der Verf. einige mit dem Namen Iridol, Citriol, Rubidol, Coridol und Benzidol belegte, nicht analysirte Bestandtheile der unter 80° siedenden Antheile der Holzöle beschreibt, sei verwiesen.

L. Prunier und R. David [5]) haben das **Petrocen** und **Thallen** untersucht. Sie finden, dass beide Gemenge verschiedener, fester Kohlenwasserstoffe sind. Durch mechanische Behandlung mit diversen Lösungsmitteln erhielten sie Producte, die sich durch spec. Gew. und Schmelzpunkt wesentlich von einander unterscheiden. Durch Pikrinsäure und durch Fritzsche's Reagens liess sich die Anwesenheit von Anthracen, Phenanthren, Chrysen und Chrysogen constatiren. Ausser

1) Dingl. pol. J. 227, 78, 161.
2) Dingl. pol. J. 227, 477.
3) Compt. rend. 86, 340.
4) Dingl. pol. J. 227, 578.
5) Compt. rend. 87, 991. Petrocen wird bei der wiederholten Destillation der hochsiedenden Antheile des amerikanischen Petroleums erhalten. Es besitzt eine grünliche Farbe und liefert bei der Sublimation eine gelblichgrüne Substanz, welche als Thallen bezeichnet wird. S. auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 139, 343.

Digitized by Google

diesen scheint noch ein sehr kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoff im Petrocen enthalten zu sein, denn die Elementaranalyse ergab bei einigen Proben 96% C.

Br. Radziszewski[1]) bespricht die Entstehung der **Mineralöle.**

W. Thomson[2]) gibt folgende Methode zur Bestimmung von Mineralöl oder Paraffinwachs in Gemischen mit Oelen und Fetten. Die Probe wird mit alkokolischer Kalilauge verseift, zur alkoholischen Lösung wird doppelkohlensaures Natron gefügt, die Flüssigkeit mit Sand abgedampft und das Paraffin oder Mineralöl mit Petroleumäther ausgezogen.

S. Cloëz[3]) hat gezeigt, dass weisses Spiegeleisen erst bei dunkler Rothgluth übergeleiteten Wasserdampf zersetzt, wobei CO, H und kohlenstoffarme Kohlenwasserstoffe entstehen. Sog. Ferromangan (56,5% Mn, 38,2% Fe, 0,2% Si und 5% C) gab mit Säuren enorme Entwicklung von Kohlenwasserstoffen, mit Wasser allein aber erst bei 300° Zersetzung. Durch Zusammenschmelzen von natürlichem MnO^2 mit Kohle in einem Graphittiegel dargestellter Manganstahl (85,4% Mn, 5,7% Fe, 3,5% C, 4% Graphit, 1,1% Si und Sp. Cu) gab schon mit siedendem Wasser reichlich Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe, von denen ein Theil sich zu Oeltröpfchen verdichten liess. Eine andere Legirung, welche in einem Stahlwerk dargestellt worden war (81,8% Mn, 9,5% Fe, 2,2% Si, 5% C (ca.)) gab reichliche Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen mit siedendem Wasser; Eisen und Mangan fanden sich nach Beendigung der Reaction als Oxydhydrate vor. Die so erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe sind dieselben, die auch entstehen, wenn man Stahl oder Spiegeleisen mit Säuren behandelt[4]).

Neue Verbindungen aus Leuchtgas. Leitet man Leuchtgas nach L. Thomson[5]) durch stark alkalische Cyanquecksilberlösung, so scheidet sich zuerst ein weisser Niederschlag aus; allmählig wird derselbe grau, schwarz und zuletzt prächtig zinnoberroth. L. T. fand, dass der im Leuchtgas vorhandene Schwefelkohlenstoff die Bildung der Verbindung veranlasse. In der Kälte geht die Einwirkung nur sehr langsam vor sich, sehr rasch aber bei ungefähr 43° C. Dieser rothen Substanz gibt T. den Namen Ponsaelion. Dieselbe sublimirt zu tiefschwarzen Massen, welche häufig metallglänzende Krystalle einschliessen. Concentrirte Mineralsäuren, mit Ausnahme von Königswasser, sind ohne Einwirkung darauf, ebenso Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaure Salze. T. giebt dessen

1) Arch. Pharm. [3] 13, 455.
2) Ch. News 38, 167.
3) Compt. rend. 86, 1248.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 143.
5) Ch. News 37, 95.

Zusammensetzung als CS^3HgH an. Er schlägt es als den Zinnober an Schönheit und Dauerhaftigkeit übertreffende Malerfarbe vor.

Hält man die beschriebene Reaction ein, ehe der ursprüngliche weisse Niederschlag in grau und schwarz übergeht, und trocknet man denselben, so erhält man ein grauweisses, beim Erhitzen auf etwa 200° mit grosser Vehemenz explodirendes Pulver. Dasselbe scheint aus einem Gemische zweier verschiedener Verbindungen zu bestehen, die eine Schwefel, die andere Cyan in Verbindung mit einem Kohlenwasserstoff enthaltend. Letzterer gibt T. den Namen Cyanon.

Zur Bildung des Ponsaelions muss ein Ueberschuss von Alkali in der Flüssigkeit vorhanden sein, zu derjenigen des Cyanons ist diess nicht nothwendig.

Bei der **Oxydation** von Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffradikale durch Chromsäure werden nach Otto Hecht[1]) diejenigen Kohlenstoffatome in COOH übergeführt, welche an das austretende Halogen gebunden waren; im Uebrigen richtet sich der Zerfall der Kohlenstoffkette nach der Popoff'schen Oxydationsregel. O. H. stellte zur Bestätigung dieses Satzes eine Reihe von Versuchen mit Hexylverbindungen an (s. das.).

Die **Haloidverbindungen der Alkoholradikale** werden, wie G. Niederist[2]) fand, durch einen Ueberschuss von Wasser bei nicht zu hoher Temperatur in **Alkohole** übergeführt. CH^3J, C^2H^5J, $C^6H^{13}J$ (aus Mannit) und Benzylchlorür wurden so in Alkohole übergeführt; ebenso Aethylen- und Propylenbromür in die entspr. Glykole. Diese Resultate waren im Wesentlichen schon früher mitgetheilt worden[3]).

Die sogen. **„Petroleum-Seifen“** des Handels enthalten eine gewisse Menge Petroleum und Carnauba-Wachs, die zu gewöhnlicher Fettseife zugesetzt werden und sich mit dieser klar in Wasser lösen. Ach. Livache[4]) hat nun gefunden, dass der im Carnaubawachs enthaltene Melissylalkohol die Vermittlerrolle übernimmt, indem er einerseits sich in Seifen löst, andererseits aber auch in Petroleum löslich ist. L. glaubt auf Grund mehrerer Versuche, dass dieses eigenthümliche Verhalten auch bei Gemischen anderer Substanzen wiederkehrt.

Ueber die **Verseifung** der Fette durch **Schwefelsäure** hielt E. Fremy[5]) einen Vortrag, der kaum Neues enthält; Fr. hat die Destillation zur Reinigung der abgeschiedenen Fettsäuren nie für absolut nothwendig erachtet, wie ja auch völlig weisse feste Fettsäuren, die nicht destillirt waren, auf der Ausstellung in Paris figurirten.

1) Berl. Ber. **11**, 1420.
2) Wien. Anz. 1878, 168.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 131.
4) Compt. rend. **87**, 249.
5) Compt. rend. **87**, 5. Dingl. pol. J. **230**, 171.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n+2}.

Paraffine. Im »Water-Gas« des Handels, einem Gemische von Wasserstoff, Kohlenoxyd u. a., das mit Dämpfen von Naphta oder Petroleum gesättigt wird, wiesen Henri Morton und W. E. Geyer [1]) Paraffine nach, die meist höhere Glieder der Sumpfgasreihe zu sein scheinen. Die Verf. bewirkten die Absorption derselben statt mit Vitriolöl mit absolutem Alkohol. Die Analyse eines Water-gas von Harrisburg, Pa, auf diese Weise ausgeführt, ergab: Kohlensäure 3,402; Sauerstoff Spuren; Olefine 12,828; Kohlenoxyd 25,233; Sumpfgas 21,699; Wasserstoff 34,548; Stickstoff 1,408; Paraffine 0,869.

Ueber die **Endprodukte** bei der erschöpfenden **Bromirung** der Glieder der Paraffinreihe haben V. Merz und W. Weith [2]) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, die zum grossen Theile von Wahl ausgeführt wurden. Ueber das Ergebniss der umfangreichen Arbeit referiren wir mit der Verff. eigenen Worten in nachfolgender Zusammenfassung: 1) Das Methan, bez. Methyljodür, geht bei 180° durch directe Bromirung in Perbrommethan über. Schwefelkohlenstoff erleidet diese Metamorphose durch jodhaltiges Brom partiell schon bei gewöhnlicher Temperatur. 2) Durch Erhitzen des Perbrommethans entsteht zunächst Perbromäthylen, weiterhin und zwar im geschlossenen Rohr gegen 350° Perbrombenzol. 3) Aethan bez. Aethyljodür und Aethylendibromür werden durch jodhaltiges Brom bei 200—250° in perbromirtes Aethylen und Aethan verwandelt. 4) Propan (Allylbromür) liefert mit jodhaltigem Brom bei 210° glatt ein flüssiges Pentabromderivat C^3HBr^5, welches bei höherer Temperatur mehrentheils verkohlt, zum kleineren Theil in perbromirtes Methan, Aethylen und Aethan zerfällt. 5) Normales Butan (Butyljodür) geht gegen 250° in Perbromäthylen (Perbromäthan) über. 6) Isobutan (Isobutylbromür) lässt bei 175° ein sehr beständiges Hexabromisobutan, $C^4H^4Br^6$, sich bilden; um 300—340° entsteht unter gleichzeitiger Kohlebildung vermuthlich die Verbindung $C^4H^2Br^6$, d. i. ein Hexabromisobutylen, welches oberhalb 350° unter Verkohlung und Perbrombenzolbildung zersetzt wird. — 7) Isopentan (Amylendibromür aus Gährungsamylalkohol), wie üblich bromirt, lieferte bei 175 und 250—275° keine charakteristischen Producte; bei letzterer Temperatur trat erhebliche Verkohlung ein; sie wurde um 350° nahezu vollständig, nebenbei war etwas Perbrombenzol entstanden. 8) Normales Hexan, bez. normal secundäres Hexyljodür, wird glatt bromirt; zwischen 120—130° entsteht Hexabrom- sowie Octobromhexan und

1) Monit. scient. 8, 685.

2) Berl. Ber. 11, 2235, 2244.

Digitized by Google

Octobromhexylen, schon um 130—140° der Bromkohlenstoff C^6Br^8, welcher gegen 200° Brom abspaltet und in Perbrombenzol übergeht. 9) Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, soweit sie bis jetzt untersucht worden sind, zeigen gegen energische Bromirung im Ganzen dasselbe Verhalten wie gegen energische Chlorirung, nur reagirt das Brom schwieriger als das Chlor und tritt leichter Verkohlung ein. Das normale Hexan bildet eine Ausnahme; hier erfolgt der Wasserstoffersatz durch Brom viel leichter als durch Chlor und auch beim normalen Butan scheinen diese Reactionen etwa gleich leicht vor sich zu gehen. In welcher Art verschieden die Skelette isomerer Kohlenwasserstoffe auf das Verhalten des Wasserstoffs zu den Halogenen, speciell zu Brom, influiren, ist noch nicht genügend zu ersehen. 10) Die Neigung einzelner Kohlenstoffatome, wie Atomgruppen zur Bildung condensirter Complexe, so des Benzolkerns, ist eine Function, namentlich auch der mit ihnen verbundenen anderen Atome; Brom implicirt diese Richtung mehr wie Chlor, und dieses mehr wie Wasserstoff, was nicht zu leugnen ist, wenn man z. B. das Verhalten des Methans und normalen Hexans und ihm gegenüber dasjenige ihrer Perchlor- und Perbromderivate übersieht.

Bezüglich der ausführlich angegebenen Einzelheiten der Versuche verweisen wir auf die Abhandlung.

Die Dichte und der Ausdehnungscoefficient des flüssigen **Methylchlorid's** wurde von C. Vincent und Delachanal[1]) bestimmt. Sie bedienten sich des Verfahrens von Isidore Pierre und fanden die Dichte bei — 23,7° = 0,99145; 0° = 0,95231; + 13,4° = 0,92830; 17,9° = 0,91969; 23,8° = 0,90875; 30,2° = 0,89638; 39,0° = 0,87886.

Die Ausdehnungscoefficienten für die Temperaturen + 13,4°, 23,8° und 39,° sind nach der Formel $v^t = V^0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)^v$ gefunden: $\alpha = 0{,}00193929$; $\beta = 0{,}00000183121$; $\gamma = 0{,}000000105916$.

Eine ausgiebige Darstellungsmethode für grössere Quantitäten Methylchlorid geben Prosper Monnet und Frédéric Reverdin[2]) an. Man erwärmt ein Gemenge von einem Mol. Methylalkohol mit einem Mol. Salzsäure (23° B.) im Autoclaven mehrere Stunden auf 100°, wobei der Druck 30—35 Atm. erreicht. Die Ausbeute beträgt 75% der theoretischen Menge.

Methylbromid wird nach N. F. Merrill[3]) leicht auf folgende Weise erhalten: 133 Gr. amorpher P werden nebst 800 Gr. Methylalkohol in eine gekühlte Retorte mit Kühler gegeben und durch einen Tropftrichter 800 Gr. Brom zugefügt. Nach einigen Stunden

1) Compt. rend. **87**, 987.
2) Bull. soc. chim. **29**, 106.
3) J. pr. Ch. **18**, 293.

Digitized by Google

wird durch gelindes Erhitzen in die mit Kältemischung umgebene Vorlage abdestillirt und das Destillat nach dem Waschen mit alkal. Wasser durch $CaCl^2$ entwässert. Der Siedepunkt des Brommethyls liegt bei 4,5—5,5° (757,6^{mm}), das spec. Gew. bei 0° ist 1,732 gegen Wasser von 0°. Es ist eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit; der Dampf brennt mit grünlich-brauner, schwach russender Flamme. Die Angaben Pierre's, die von den gefundenen erheblich abweichen (Sdp + 13°, spec. Gew. 1,664), beziehen sich vermuthlich auf ein etwas wasserhaltiges Präparat. Beim Vermischen von Brommethyl mit sehr kaltem Wasser entsteht ein festes, schneeartiges Hydrat, das bei etwa + 5° zu zerfallen beginnt und dem, nach den ausgeführten Analysen, etwa die Zusammensetzung CH^3Br + 20aq zukömmt. —

Chloroform wird nach einer Mittheilung Berthelot's[1]) in einem Gemenge von fester Kohlensäure und Aether fest; es schmilzt wieder bei —70° (Luftthermometer). Bei der Zersetzung von Chloroform durch alkoholisches Kali beobachtete Berthelot[2]) ferner, dass die Menge des nach der Einwirkung des Kali's durch Silberlösung fällbar gewordenen Chlor's stets weit hinter der berechneten Quantität zurückblieb. So erhielt er in einer Versuchsreihe statt der berechneten 3 Aeq. Chlor nur 2,44 Aeq., in einer zweiten 2,58 Aeq. Ebenso blieb die Menge des verbrauchten Kali's erheblich hinter der berechneten zurück (2,93 und 3,2 Aeq. statt 4 Aeq. Dabei konnte er keine Spur unzersetzten Chloroforms oder einer andern flüchtigen Chlorverbindung nachweisen, so dass er eine Erklärung dieser Thatsache zu geben nicht im Stande ist.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromoform stehen die entwickelten Mengen C^2H^4 und CO, wie Hermann[3]) fand, in dem Verhältniss 1 : 3. H. Long[4]) hat bei Wiederholung dieser Versuche mit wechselnden Mengen KOH stets das gleiche Verhältniss gefunden und ist deshalb geneigt, den Vorgang als einen rein stöchiometrischen aufzufassen, bei dem sich wahrscheinlich ein noch nicht näher gekanntes, intermediäres Produkt bildet.

Jodoform löst sich in 5—5½ Thln. kaltem Aether vollkommen auf[5]).

Durch Bromiren von Chloräthyl im Sonnenlichte erhielten W. Staedel und Julius Denzel[6]) folgende **Chlorbromäthane:**

1) α-Chlorbromäthan, H^3C_CHBrCl, eine bei 84—84,5° (750^{mm}, 15°) siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. 1,666 bei 16°. Es

1) Bull. soc. chim. **29**, 3.
2) Bull. soc. chim. **29**, 4.
3) Ann. Ch. **95**, 211.
4) Ann. Ch. **194**, 23.
5) Arch. Pharm. [3], **13**, 548. aus Pharm. Centralh. 1878, Nr. 40.
6) Berl. Ber. **11**, 1739.

Digitized by Google

riecht und schmeckt chloroformähnlich. (Das Quecksilber des Thermometers befand sich bei sämmtlichen Bestimmungen ganz im Dampf). 2) α-Chlordibromäthan, $H^3C_CBr^2Cl$, siedet bei 123—124°. (753mm 16°.) Spec. Gew. 2,134 bei 16°C. Farblose Flüssigkeit, deren Geruch etwas an Terpentinöl erinnert. Kali wirkt auf beide erst nach einiger Zeit ein. 3) β-Chlordibromäthan, H^2BrC_CHBrCl. Farblose Flüssigkeit von 2,268 bei 16°; siedet bei 162,5—163°. Alkoholisches KOH wirkt sofort ein, wie auch auf die noch höher bromirten Körper. 4) α-Chlortribromäthan, $H^2BrC_CBr^2Cl$. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 200—201° (735mm, 14°). Bei 335mm (siedet) destill. es unzersetzt bei 170—171°. Spec. Gew. 2,602 bei 16°. Bei —20° wie die vorigen noch flüssig. 5) α-Chlortetrabromäthan, $HBr^2C_CBr^2Cl$, ist ein fester, krystallinischer Körper, dessen Schmelzpunkt bei 32—33° liegt. Sdp. bei 285mm = 200—205°, bei Atmosphärendruck 735mm, demnach Sdp. etwa 240°. Sp. Gew. 3,366 bei 16°.

Durch Bromiren von Aethylidenchlorid wurden nachstehende Verbindungen erhalten: 1) α-Dichlorbromäthan $H^3C_CBrCl^2$. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 98—99°. Sp. Gew. 1,752 bei 16°. Bei —20° noch flüssig. Alkoh. Kali wirkt erst nach längerer Zeit ein. 2) α-Dichlordibromäthan, $H^2BrC_CBrCl^2$. Siedet bei 176—178° und wird dabei etwas gelb, am Lichte aber rasch farblos. Spec. Gew. 2,270 bei 16°. 3) α-Dichlortribromäthan, $HBr^2C_CBrCl^2$, eine ölige, nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei 215—220° siedet. Durch Bromiren von Bromäthyl (Sdp. 38—39°) erhielten Dieselben ferner 1) α-Dibromäthan, $H^3C_CHBr^2$, bei 109—110° siedend (751mm, 13°) und 2) α-Tribromäthan?, $H^3C_CBr^3$, zwischen 187 und 188° siedend (721mm, 15°).

Beim Behandeln mit gleichen Molecülen alkoh. Kali erhielt J. D. aus den Chlorbromäthanen entsprechende Aethylene (s. diese).

Tetrabrommonochloräthan, C^2HClBr^4, aus Brom und Chloracetylen (s. Acetylen).

Darstellung von **Aethylbromid** im Grossen aus KBr, C^2H^6O und H^2SO^4 [1]).

Aus **Bromäthyl** und **Chlor** in der Kälte sollen nach H. Lescoeur [2]) entstehen: Aethylidenchlorobromid, Sdp. 84,5°; Aethylenchlorobromid, Sdp. 106°, spec. Gew. 1,79 bei 0°; sodann ein bei 137° und ein bei 151° siedendes $C^2H^3Cl^2Br$, ferner ein drittes $C^2H^3Cl^2Br$, welches bei 160° sieden soll. Die spec. Gew. der drei letzten Substanzen sind bei 0° 1,88; 1,998 und 2,113. Aethylidenchlorobromid hat das spec. Gew. bei 13° 2,01; Dampfd.

1) Dingl. pol. J. **229**, 284. 2) Bull. soc. chim. **29**, 483.

Digitized by Google

4,861 (theor. 4,968), gibt mit Ag^2O, AgCl, AgBr und Aldehyd; mit Silberacetat bei 160—166° siedendes Diacetaldehyd (?).

Aethylenchlorobromid wird im Gegensatz zur Aethylidenverb. von alkoh. Kali leicht angegriffen, wobei C^2H^3Cl entstehe, mit Silberacetat liefere es Glycoldiacetat. Reboul[1]) verweist im Anschluss an diese Mittheilung auf seine frühere Angabe[2]), wornach aus C^2H^5Br und HCl das bei 81—82° siedende Aethylidenchlorobromid entstehen soll, dessen spec. Gew. er zu 1,61 fand bei 14°.

Den Siedepunkt des **Hexachlorkohlenstoffs**, C^2Cl^6, unter erhöhtem Druck, haben W. Staedel und E. Hahn[3]) in einer Reihe von Bestimmungen, festgestellt. Bei 16,73^{mm} über Normaldruck siedete derselbe bei 185,5°; uncorr. ergab er 83,6—184,5°; nach der Kopp'schen Formel: [0,00016a(t_t¹)] corrigirt, dagegen 187,51—188,43°.

Ein Präparat von Kahlbaum, das ausserordentlich rein war, ergab übereinstimmende Resultate. Den Schmelzpunkt fanden die Vrff. bei 187,71—188,75 und 186,85—187,40 (corr.), demnach etwas höher als den Siedepunkt. Es werden ausführliche Tabellen der Versuchszahlen mitgetheilt.

Jodäthyl, C^2H^5J, hat in neuerer Zeit, namentlich in Frankreich, Anwendung in der Medicin gefunden. Es wird in Form von Inhalationen bei Asthma verordnet[4]).

Eine neue Bildungsweise des **Nitroäthan's**, die sich jedoch als Darstellungsmethode nicht empfiehlt, beschreibt P. Lauterbach[5]). Er unterwarf äquivalente Mengen äthylschwefelsaures Kalium und salpetrigsaures Natrium der trockenen Destillation. Unter Entweichen von Strömen Aethylnitrits erhielt er ein wässriges, nach Aldehyd riechendes, und ein öliges Destillat. Aus letzterem wurden 6% der theoretischen Menge an Nitroäthan gewonnen und durch Siedepunkt und Ueberführung in Nitrolsäure charakterisirt.

Bei der Darstellung von **Zinkäthyl** glaubten Frankland und Dobbin[6]) Aethyliden, CH_CH^3 isoliren zu können, fanden sich jedoch getäuscht; dasselbe scheint sich demnach nicht unter den hiebei auftretenden Olefinen zu befinden.

Bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf trocknen Chlorkalk bildet sich nach Schmitt[7]) ein öliger Körper, der sich bei 5° rasch, manchmal unter Detonation, in HCl und Aethylacetat zersetzt. Derselbe könnte hiernach **Aethylhypochlorit**, $(C^2H^5)OCl$, sein, und er und seine Zersetzungsprodukte dürften bei der Bildung des Chloroforms intermediär auftreten.

---

1) Bull. soc. chim. **30**, 497.
2) Compt. rend. **70**, 853; Bull. soc. chim. **14**, 230.
3) Berl. Ber. **11**, 1735.
4) Monit. scient. **8**, 322.
5) Berl. Ber. **11**, 1225.
6) Berl. Ber. **11**, 2146.
7) Arch. Pharm. [3], **12**, 456.

Digitized by Google

Dibromnitrobutan, siehe Nitrobutylendibromid.

β-Hexyljodür, $C^6H^{13}J$, spaltet sich, nach Otto Hecht[1]), beim Behandeln mit Chromsäuregemisch unter Aufnahme von O und Abscheidung von J^2 und CO^2 in Buttersäure und Essigsäure:



$$2C^6H^{13}J + 9O = 2C^2H^4O^2 + 2C^4H^8O^2 + J^2 + H^2O.$$

Da beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine Abspaltung von Jodwasserstoff eintritt, so wäre es immerhin möglich, dass die Säuren durch Oxydation des primär gebildeten Hexylens entstehen, mithin kann diese Oxydation nicht als strikter Beweis, dass dem β-Hexyljodür die Constitutionsformel



$$CH^3_CHJ_CH^2_CH^2_CH^2-CH^3$$

zukömmt, gelten.

β-Hexyljodür, s. auch bei Isoheptylsäure.

Einsäurige Alkohole.

Im Vorlaufe des Kartoffelsprits und im Sprit selbst wies Rabuteau[2]) unter andern Alkoholen den **Isopropylalkohol,** den normalen **Butylalkohol** und den secundären **Amylalkohol** nach. Ausserdem bemerkte er im Retortenhalse einigemal Krystalle, die er für **Trimethylcarbinol** hält. Er macht auf die schädliche physiologische Wirkung dieser in schlecht raffinirtem Alkohol vorkommenden Verbindungen aufmerksam.

Alkohole finden sich, wie Stefano Pagliani[3]) mittheilt, unter den Nebenproducten bei der Bereitung von Aldehyden nach der Methode von Piria. Bei der trockenen Destillation des Gemenges von buttersaurem und ameisensaurem Kalk resultiren etwa 25% vom Gewichte des Butyrat's an Rohproducten, die über 80° sieden. Darin findet sich neben Butyrat, Butyron u. a. eine nicht unerhebliche Menge (etwa 12%) normalen Butylalkohol's. Essigsaurer und ameisensaurer Kalk liefern Aethylalkohol. Das Formiat liefert den Wasserstoff zur Alkoholbildung; bei der Destillation des Acetat's allein tritt dieselbe bekanntlich nicht ein. Dagegen liefert Calciumformat allein, wie Lieben und Paternò nachwiesen, reichlich Methylalkohol. Bei der Destillation der Kalksalze entsteht somit neben dem Aldehyd der demselben entsprechende Alkohol, und es gehen beide Vorgänge neben einander her.

Das Auftreten brennbarer Gase während der Operation ist wirklich beobachtet worden.

Die Einwirkung von **Schwefligsäure-Anhydrid auf Alkohole** hat ebenfalls Stefano Pagliani[4]) untersucht. Er fand die An-

1) Berl. Ber. **11**, 1421.
2) Compt. rend. **87**, 500.
3) Gaz. ch. it. **8**, 1; Berl. Ber. **10**, 2055.
4) Gaz. ch. it. **8**, 101; Berl. Ber. **11**, 155 (Ausz.).

Digitized by Google

gabe von Endemann[1]), wonach beim Erhitzen von alkoholischen Lösungen mit SO^2 im Rohre der Geruch nach Mercaptan auftritt, im Allgemeinen bestätigt. Dagegen verläuft die Zersetzung nicht ganz so, wie E. annimmt:



$$4SO^2 + 4C^2H^5OH = C^2H^5SH + 3S^4(C^2H^5)O^4.$$

Es hatte sich vielmehr beim Erhitzen von Aethylalkohol mit schwefliger Säure im zugeschmolzenen Rohre neben, in monoklinen Prismen sich abscheidendem, Schwefel, Aethylmercaptan und Aethylschwefelsäure noch eine erhebliche Menge von Aethyläther gebildet, sowie freie Schwefelsäure.

Die höhern Alkohole der Reihe lösen weniger SO^2 auf, und die Reaction verläuft erst bei höherer Temperatur (etwa 200°).

P. unterwarf den normalen und den Iso-Butylalkohol, sowie den Gährungs (Iso-) Amylalkohol derselben Behandlung. Das Auftreten der entspr. Mercaptane und Aetherschwefelsäuren konnte bei allen constatirt werden, dagegen zeigte sich hier keine Bildung von Aether, Schwefelsäure oder freiem Schwefel. Das Drehungsvermögen des mit SO^2 auf 210° erhitzten Amylalkohols war unverändert geblieben.

Ueber die Einwirkung von **trockener Oxalsäure** auf **primäre, secundäre** und **tertiäre Alkohole** haben A. Cahours und E. Demarçay[2]) eine Fortsetzung ihrer früheren Arbeit[3]) über denselben Gegenstand veröffentlicht. Sie unterwarfen den Methylalkohol, ferner den primären und secundären Octylalkohol, sowie das Trimethyl- und das Dimethyläthylcarbinol der Einwirkung trockener Oxalsäure bei erhöhter Temperatur. Hiebei ergab sich die bemerkenswerthe Thatsache, dass die primären und secundären Alkohole Oxalate lieferten, während die Carbinole sich in Kohlenwasserstoffe und Wasser spalteten, welch letzteres von der Oxalsäure als Krystallwasser aufgenommen wurde.

Bei Gegenwart von Schwefelsäure bilden die primären Alkohole mit Oxalsäure oxalsaure und ameisensaure Aether. Als intermediäres Product scheint Aethyloxalsäure, $C^2H(C^2H^5)O^4$, aufzutreten. Secundäre Alkohole zeigen das nämliche Verhalten; aus einem Gemenge eines normalen Alkohols mit einem secundären werden fast ausschliesslich Aether des secundären gebildet, so dass dadurch eine Methode zur Trennung beider an die Hand gegeben wird[4]).

Aluminiumalkoholate erhielten Gladstone und Tribe[5]) durch Einwirkung von Al und J auf Alkohole. Aluminiumbutylat

---

1) Ann. Ch. Ph. **140**, 333.
2) Compt. rend. **86**, 991.
3) Compt. rend. 83, 688.
4) Arch. Pharm. [3], **12**, 348.
5) Berl. Ber. **11**, 1835.

Digitized by Google

hat die Formel $Al^2(C^4H^9O)^6$; die Producte mit Methyl- und Amylalkohol erhielten Vff. noch nicht genügend rein.

Ueber die **Oxydationsproducte der Dialkylsulfide** und ähnlicher Verbindungen hat Ernst Otto Beckmann [1]) Untersuchungen angestellt, deren Ergebniss wesentlich in Folgendem zusammengefasst werden kann: Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenylnatriummercaptid entsteht das bisher noch nicht beschriebene Phenyläthylsulfid. Mit Hülfe von übermangansaurem Kali können sowohl Sulfoxyde, als auch die entsprechenden Sulfide zu Sulfonen oxydirt werden.

Sulfone lassen sich auch aus solchen Sulfiden gewinnen, welche ein oder zwei Radicale enthalten, die sich von einem primären oder secundären Isoalkohol ableiten. Die Sulfoxyde erleiden in der Hitze Zersetzung, werden durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, sowie Jodwasserstoffsäure reducirt, durch Fünffach-Chlorphosphor unter Rückbildung der Sulfide heftig angegriffen und durch $KMnO^4$ sofort oxydirt. Die Sulfone hingegen lassen sich unzersetzt destilliren und zeigen sich gegen die angeführten chemischen Agentien äusserst beständig. Bei Einwirkung wässriger Lösungen von Permanganaten auf Sulfide, welche ein Säureradical enthalten, tritt Spaltung des Moleküls in die betr. Säure und in Alkylsulfonsäure ein.

Sulfoxyde, welche nur einwerthige Radikale enthalten, liefern mit Salpetersäure ziemlich unbeständige Verbindungen, die auf je ein Molekül Sulfoxyd ein Molekül Salpetersäure enthalten.

Bei der Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf **Methylalkohol** tritt, wie Le Bel und Greene [2]) beobachteten, eine complicirtere Zersetzung ein, als bei den übrigen Alkoholen. Es entweichen grosse Mengen von Gas, das aus gesättigten Kohlenwasserstoffen, vorwiegend aus Sumpfgas, besteht. Das vorgelegte Brom absorbirt nur Spuren von Propylen und Butylen; in der Vorlage verdichten sich in kleiner Menge ungesättigte Kohlenwasserstoffe und, etwa 0,5% von dem Gewichte des angewendeten Alkohols, gut ausgebildete Krystalle, die, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Toluol gereinigt, bei 150° schmelzen und bei 259—260° flüchtig sind. Ihre Zusammensetzung führt zu der Formel $C^{12}H^{18}$. Sie stimmen in allen Punkten mit dem von Friedel und Crafts dargestellten Hexamethylbenzol überein. Diese Körper verdanken ihre Entstehung wohl der Zersetzung des anfänglich gebildeten Methylen's, das dabei gesättigte Kohlenwasserstoffe und kohlenstoffreiche Atomcomplexe liefert.

Das Einathmen von Dämpfen des Methylalkohol's hatte nach L. Poincaré [3]) bei Thieren fettige Degeneration der meisten Or-

1) J. pr. Ch. **17**, 439.
2) Compt. rend. **87**, 260.
3) Compt. rend. **87**, 682.

Digitized by Google

gane, namentlich der Leber, zur Folge. P. macht auf die Gefahr aufmerksam, die das Denaturiren des zu gewerblichen Zwecken benützten Weingeists mit Methylalkohol für die betr. Fabrikarbeiter mit sich bringt.

Lässt man trockene Oxalsäure auf Methylalkohol im Verhältniss von 3 Aeq. Alkohol auf 1 Aeq. Säure einwirken (96:90 gr.), zuerst einige Stunden bei 50°, sodann bei höherer Temperatur, so beginnt nach A. Cahours und E. Demarçay[1]) bei 113° eine Gasentwicklung, die von 135° ab sehr stürmisch wird. Es entweicht ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlensäure, das nahezu constant im Verhältniss 1:2 (1:2,5 b. 150—160°) steht, und in der Vorlage sammelt sich Methyloxalat; in sehr kleiner Menge entsteht Methylformiat. Es wurden 84 Gramm reines Methyloxalat erhalten, ausserdem enthielten die Waschwässer noch beträchtliche Mengen dieses Körpers. Ein zweiter Versuch mit 2 Aeq. Alkohol auf 1 Aeq. Säure (64:90 gr.) lieferte 92 gr. Methyloxalat, während die Menge des Formiates nicht beträchtlicher war, als im ersten Versuche. Das Kohlenoxyd stand hierbei zur Kohlensäure im Verhältniss 1:1,3 (1:1,5 b. 150—165°).

Dimethylsulfon, $(CH^3)^2SO^2$, erhielt E. O. Beckmann[2]) durch Oxydation des Dimethylsulfid's mittelst $KMnO^4$ in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 109° schmelzen und bei 107° wieder erstarren. Es verhält sich wie die andern Sulfone.

Zur Entdeckung und annähernden Bestimmung **kleiner Alkoholmengen** schlägt J. C. Thresh[3]) vor, daraus durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure Aldehyd darzustellen und die durch Kalilauge mit diesem hervorgerufene gelbe Farbe mit der einen bekannten Menge Aldehyd-Natron zu vergleichen.

Ueber die Einwirkung des Zinkchlorid's auf **Aethylalkohol** bei hohen Temperaturen hat W. H. Greene[4]) Versuche angestellt. Das Zinkchlorid befand sich in einer Quecksilberflasche, die durch einen Gasofen möglichst hoch erhitzt wurde. Der Alkohol floss tropfenweise zu, während die entweichenden Dämpfe durch eine Waschflasche in einen Kühlapparat traten, hinter dem eine Flasche mit Petroleum und eine mit Brom angelegt war. Es bildete sich unter Entwicklung von Wasserstoff und wenig Salzsäure (von der Zersetzung geringer Mengen $ZnCl^2$ herrührend), Aethylen, das vom Brom absorbirt wurde, und in geringer Menge Aethylwasserstoff,

1) Compt. rend. **86**, 992; Bull. soc. chim. **29**, 486.
2) J. pr. Ch. **17**, 453.
3) Ch. News **38**, 251.
4) Compt. rend. **86**, 1140; Bull. soc. chim. **29**, 457. J. pr. Ch. **17**, 352. (Ausz.)

Digitized by Google

während die flüssigen Producte aus Aldehyd, Wasser und einer kleinen Quantität Aether nebst öligen Producten, die vermuthlich Polymere des Aethylen's sind, bestanden. Die Menge des Aldehyd's entsprach nahezu der des Aethylen's, so dass die Hauptreaction durch die Gleichung: $2C^2H^6O = C^2H^4O + C^2H^4 + H^2O + H^2$ auszudrücken ist.

Eine neue Bildungsweise von **Aethyloxyd** theilt W. H. Greene[1]) mit. Er erhielt durch Erhitzen von Jodäthyl mit Natriumoxyd (Na^2O) auf 180° beträchtliche Mengen von Aethyloxyd. Ein analoger Versuch mit Monochlor- und Brombenzol war resultatlos.

Der beim Verdunsten von Aethyloxyd an feuchter Luft entstehende Reif wurde von C. Tanret[2]) in grösserer Menge durch Verdunsten von Aether auf Papiertrommeln dargestellt. Der erhaltene, schneeähnliche Körper zeigte, wenn der überschüssige Aether abgedunstet war, stets eine Temperatur von —3,5° und bestand annähernd aus 2,7 Vol. Aether auf 1 Vol. Wasser oder 37 Gew.-Thle. Aether auf 17—18 Thle. Wasser. Die Formel $C^4H^{10}O + 2H^2O$ würde 18 Thle. Wasser auf 37 Aether erfordern. Künstliche Mischungen von Aether und Eis in geschlossenen Gefässen zeigten ebenfalls eine Temperatur von —3,5°. Es kann, nach Tanret, dieser reifähnliche Körper somit als eine Verbindung von Aether und Wasser nach festen Verhältnissen aufgefasst werden, ähnlich der des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser[3]), die Guthrie als Kryohydrate bezeichnet.

Hierzu bemerkt C. Decharme[4]), dass er bereits 1873 über die Bildung von Eisgebilden beim Verdunsten flüchtiger Flüssigkeiten auf poröser Unterlage an die Academie berichtet habe. Er wahrt sein Prioritätsrecht energisch, ohne deutlichen Grund, gegenüber Herrn Tanret. Er sieht übrigens diesen Reif als reines Eis an und behauptet, dass nach dem Abdunsten der flüchtigen Flüssigkeiten die Temperatur stets auf 0° stehen bleibe[5]).

Dichloräther, $C^2H^3Cl^2OC^2H^5$, siehe Vinyläther.

Einen ungesättigten Dichloräther von der Zusammensetzung $CCl^2{=}CH{-}O{-}C^2H^5$ oder $CHCl{=}CCl{-}O{-}C^2H^5$ haben E. Paternò und Oglialoro durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trichloräthylen schon vor längerer Zeit erhalten, was E. P. in Erinnerung bringt[6]).

Dibromäther, $C^2H^3Br^2OC^2H^5$, siehe Vinyläther.

Das Verhalten des von Henry dargestellten **Tetrachloräther's,** $CCl^3{-}CHCl{-}O{-}C^2H^5$ gegen Cyankalium und alkoholisches Kali hat

1) Compt. rend. 86, 1141; Bull. soc. chim. rend. 29, 458. J. pr. Ch. 18, 208.
2) Compt. rend. 86, 765.
3) Ann. chim. phys. [3], 46, 490.
4) Compt. rend. 86, 1104.
5) Compt. rend. 77, 998, 1157; 78, 696.
6) Berl. Ber. 11, 751.

Digitized by Google

J. Busch [1]) untersucht. Während die Einwirkung des erstern sich als äusserst schwach erwies, wirkte das Kali auf die alkoholische Lösung des Aethers schon in der Kälte äusserst stürmisch ein unter Erhitzung und Abscheidung von Chlorkalium. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde aus dem Gemenge ein zwischen 154 und 156° siedendes, schweres, farbloses Oel von angenehmem Geruche gewonnen. Dasselbe erwies sich als ein ungesättigter **Trichloräther** von der Formel $CCl^2{=}CCl{-}O{-}C^2H^5$, aus dem Tetrachloräther durch Austritt von HCl erhalten, ohne dass durch Einleiten von Salzsäuregas die Rückverwandlung gelungen wäre.

Seiner Zusammensetzung entsprechend absorbirt dieser Aether mit Begierde Cl und Br. Das Chloradditionsprodukt ist eine an der Luft rauchende, farblose Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung bei 190—210° siedet und die Zusammensetzung $C^4H^5Cl^5O$ hat, demnach als **Pentachloräther,** $C^2Cl^5{-}O{-}C^2H^5$, zu betrachten ist. Mit Br wird ein farbloses, schweres Oel erhalten, das schon bei geringer Kälte zu grossen, farblosen Krystallen erstarrt, die bei + 17° C. schmelzen. Sie haben die Zusammensetzung eines gesättigten **Dibromtrichloräther's,** $CCl^2Br{-}CClBr{-}O{-}C^2H^5$. Durch Einwirkung von essigsaurem Silber war es möglich, zwei Halogenatome durch Säurereste zu ersetzen. Merkwürdigerweise scheint ein Br und ein Cl ersetzt worden zu sein, so dass der bei 180—190° siedende neue Aether der Formel $CCl^2BrC(C^2H^3O^2)^2{-}O{-}C^2H^5$ entspräche. Hierzu bemerkt E. Paternò [2]), dass er sowohl den Trichloräther als sein Bromadditionsprodukt im Jahre 1872 in Gemeinschaft mit G. Pisati dargestellt und sowohl in der Gaz. chim. it. **2**, 333, als auch in der Corresp. aus Florenz beschrieben habe [3]). Für den Aether gab er den (corr.) Siedepunkt b. 755^{mm} zu 151,8° C, das spec. Gew. zu 1,3725 an. Das bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtige Bromprodukt konnte er unter 4^{cm} Druck bei 135° C. destilliren. Bei Anwendung stärker concentrirter Kalilösung erhielt er das Trichloracetat von Wurtz und Vogt.

Hexachloräther, $CHCl^2{-}CCl^2{-}O{-}CH^2{-}CHCl^2$ (?), und **Tetrachlortetrabromäther,** $C^4H^2Br^4Cl^4O$, sind im Jahre 1869 ebenfalls von E. Paternò [4]) dargestellt worden, worauf er aufmerksam machen will [5]).

Mercaptan, Darstellg. s. b. Ketonsäuren.

Aus Jodäthyl und Silbersulfat gelang es Stempnewsky [6]), einen **Schwefelsäure-Aethylester** zu erhalten, eine in Wasser un-

1) Berl. Ber. **11**, 445.
2) Berl. Ber. **11**, 750; Gaz. ch. it. **8**, 182.
3) Berl. Ber. **5**, 1054.
4) Giorn. di sc. Nat. r. di Palermo **5**, 123 u. Zeitschr. f. Ch. 1869, 393.
5) Gaz. ch. it. **8**, 182.
6) Bull. soc. chim. **29**, 373; Berl. Ber. **11**, 514.

Digitized by Google

lösliche Flüssigkeit. Auf analoge Weise erhielt er den **Isäthionsäureäthylester**; beide weichen in ihren Eigenschaften von den von Mazurowsky [1]) erhaltenen ab.

Bei der Zersetzung des **Aethyldisulfoxyd's** mit Kaliumhydroxyd erhielten C. Pauly und R. Otto [2]) zwei Säuren, die **Aethylsulfonsäure** und die **Aethylsulfinsäure**; Weingeist und Aether konnten sie dagegen nicht unter den Reactionsproducten nachweisen, wie dies Löwig und Weidmann behaupten. Sie benutzten Kalilauge von 1,26 und von 1,175 spec. Gew. und erhielten ein auf der Oberfläche schwimmendes Oel von Aethyldisulfid. Die scharfe Trennung der Kaliumsalze der beiden Säuren war nicht möglich. Das Aethyldisulfoxyd ist demnach als ein Thioäther anzusehen: $(C^2H^5SO^2)S(C^2H^5)$.

Kaliumäthylsulfat wird nach den Versuchen von H. Köhler [3]) von trockener gasförmiger Salzsäure in der Hitze zersetzt unter Bildung von Kaliumbisulfat und Entweichen von Chloräthyl.

Weit leichter wird in gleichem Sinne das entsprechende Bariumsalz zersetzt.

Durch Einwirkung von trockenem Ammoniumsulfat auf **Bariumäthylsulfat** bei Gegenwart von Bariumoxyd erhielt H. Köhler [4]) als Produkte der trockenen Destillation neben Bariumsulfat und den Zersetzungsprodukten des neutralen Schwefelsäureäthylesters: Aethylen und Schwefelsäure, eine geringe Menge des erwarteten Monäthylamins und höher substituirter Ammoniake.

Methyläthylsulfon, $CH^3_SO^2_C^2H^5$, dem Dimethylsulfon (p. 134) entsprechend erhalten, bildet weisse, feine Nadeln, die bei 36° schmelzen und in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. (E. O. Beckmann [5]). **Diäthylsulfon,** $(C^2H^5)^2SO^2$, zeigt nach E. O. Beckmann [6]) das nämliche Verhalten, wie die andern Sulfone; die von v. Oefele [7]) behauptete Reduction zu Sulfid mittelst Zn und H^2SO^4 beruht auf einer Verunreinigung des betr. Präparates. **Isamyläthylsulfon,** $C^5H^{11}_SO^2_C^2H^5$, erhalten durch Eintragen von Isamyläthylsulfid in HNO^3 und Oxydiren des Produkts mit $KMnO^4$, ist nach demselben Autor eine dicke, farblose Flüssigkeit, die bei 270° siedet; in einer Kältemischung erstarrt sie zu einer bei + 13,5° schmelzenden, weissen Krystallmasse. Das spec. Gew. bei 18° ist 1,0315. Auf entsprechende Weise erhielt E. O. Beckmann das **Phenyläthylsulfon,** $C^6H^5_SO^2_C^2H^5$, in farb- und geruchlosen, dicken Tafeln, die bei 42° schmelzen und ohne Zersetzung sieden. Sie lösen sich in den meisten Lösungsmitteln leicht auf. **Diisopropyl-**

1) J. f. r. Ch. 1876, 120.
2) Berl. Ber. 11, 2073.
3) Berl. Ber. 11, 1929.
4) Berl. Ber. 11, 1926.
5) J. p. Ch. 17, 450.
6) J. pr. Ch. 17, 450.
7) Ann. Ch. Ph. 182, 90.

Digitized by Google

sulfon, auf analoge Weise erhalten, ist krystallinisch, farb- und geruchlos und schmilzt bei 36°; es zeigt die Eigenschaft der Ueberschmelzung. Es ist auch in Wasser sehr leicht löslich.

Isopropylborat erhielt C. Councler[1]) durch Erhitzen von Isopropylalkohol mit Borsäureanhydrid. Es hat den von C. C. aus theoretischen Gründen vorausberechneten Siedepunkt 140°. Die Formel ergab sich als $(C^3H^7O)^3B$.

Trimethylcarbinol lieferte A. Cahours und E. Demarcay[2]) beim Erhitzen mit trockener Oxalsäure auf 80° eine lebhafte Entwicklung von Butylen, das in Brom aufgefangen wurde, während in der Retorte krystallisirte Oxalsäure zurückblieb nebst einer Spur Dibutylen. 40 gr. Carbinol und 24 gr. Oxalsäure lieferten 52 gr. bei 153—155° siedendes Butylenbromid.

Nach Alb. Fitz[3]) hat ein Gemenge von Wasser und **norm. Butylalkohol** (im ungefähren Verhältniss von 1 Vol. H^2O zu 2 Vol. des Alkohols) den constanten Siedepunkt 93° C.

Diisobutylsulfid, $(C^4H^9)^2S$, siedet nach E. O. Beckmann[4]) bei 170,5° (7,5° und 752mm), während A. Saytzeff und Grabowsky[5]) 172—173° angeben. Das spec. Gew. bei + 10° ist 0,8363. Das daraus durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellte **Diisobutylsulfoxyd,** $(C^4H^9)^2SO$, schmilzt bei 68,5° (Saytz. u. Grab. 41°). Oxydirt man das Sulfoxyd durch Kaliumpermanganat, so erhält man das **Diisobutylsulfon,** $(C^4H^9)^2SO^2$, als dicke, farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, die in einer Kältemischung zu einer erst bei 17° schmelzenden, blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Das spec. Gew. bei 18° ist 1,0056; bei 265° siedet es ohne Zersetzung. Es verhält sich analog der entsprechenden Amylverbindung.

Einen an activen Antheilen reichern **Amylalkohol** hat J. A. Le Bel[6]) durch wiederholte Destillation des gewöhnlichen Amylalkohol's im luftverdünnten Raume erhalten. Er beobachtete hiebei eine Zunahme des Drehungsvermögens von —2°10′ auf —3° für 10cm. Es gelang ihm, den inactiven Amylalkohol, den er durch Einwirkung von Natrium (?) auf activen, —4°33′ drehenden Alkohol erhalten hatte, durch Schimmelpilze zu zerlegen. Er erhielt eine bei 127—130° siedende Fraction, die in einer Schicht von 22cm im Cornu-schen Apparate bei Natriumlicht 2°28′ nach rechts drehte. Es dürfte vielleicht noch gelingen, diesen rechtsdrehenden Amylalkohol im Zustande der Reinheit zu erhalten.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1106; J. pr. Ch. **18**, 376.
2) Compt. rend. **86**, 995; Bull. soc. chim. **29**, 490.
3) Berl. Ber. **11**, 42.
4) J. pr. Ch. **17**, 445.
5) Ann. Ch. Ph. **171**, 255.
6) Compt. rend. **87**, 213.

Digitized by Google

Der Amylalkohol der letzten Fractionen zeigte eine fortwährende Verminderung des Rotationsvermögens bis auf 17′ für 10^{cm}; man kann auf diesem Wege zweckmässig zu dem inactiven Alkohol gelangen.

Ganz analoge Resultate wie bei dem Trimethylcarbinol (s. o.) erhielten A. Cahours und E. Demarçay[1]) durch Erwärmen von 40 gr. **Dimethyläthylcarbinol** mit 24 gr. Oxalsäure auf dem Wasserbade. Bei 80° beginnt ohne Gasentwicklung die Reaction, die in einer vorgelegten, stark gekühlten Flasche Amylen (von 35—38° Sdp.) mit Spuren von Diamylen lieferte. In der Retorte blieb krystallisirte Oxalsäure mit Spuren von Diamylen.

Dimethyläthylcarbinol, durch Einwirkung von Chlorpropionyl auf Zinkmethyl dargestellt, siedet nach A. Wischnegradsky[2]) bei 102,5° ($764,3^{mm}$ bei 0°). In einer Schnee-Kochsalz-Mischung krystallisirt es in langen Nadeln, die bei —12° schmelzen. Die Dichte bei 0° ist 0,827, bei 19° = 0,812, der Ausdehn.-Coeff. für 1° (zw. 0° und 19°) = 0,00109. Das durch Einwirkung von PCl^5 erhaltene Chlorür siedet bei 86°; sein spec. Gew. bei 0° ist 0,889, bei 19° 0,870, der Ausd.-Coeff. 0,00113. Das Jodür siedet bei 127—128° ($737,8^{mm}$ b. 0°), hat eine Dichte von 1,524 bei 0° und von 1,497 bei 19°, der Ausd.-Coeff. ist 0,00103. Die Oxydation liefert Aceton und Essigsäure.

Aus dem käuflichen Amylen erhielt A. Wischnegradsky[3]) durch Auflösen in H^2SO^4 in der Kälte (—20°) und Zersetzung der gebildeten Amylschwefelsäure mit Aetznatron einen Alkohol, der in allen seinen Eigenschaften vollkommen mit dem **Dimethyläthylcarbinol** übereinstimmte.

Lässt man Bromacetylbromid auf Zinkmethyl einwirken, wobei man im Anfange weder kühlt noch mit CH^3J verdünnt, so tritt nach W. Winogradow[4]) lebhafte, nur schwer zu regulirende Reaction ein. Man wählt auf 1 Mol. Bromacetylbromid 3 Mol. Zinkmethyl. Nach einigen Tagen scheiden sich nadelförmige Krystalle, die wahrscheinlich aus $ZnCH^3Br$ und $ZnBr^2$ bestehen, ab. Das Reactionsproduct wird mit Wasser zersetzt, das Zinkoxyd mit HCl gelöst und destillirt. Der Hauptantheil geht zwischen 110 und 120° über. Der durch Na gereinigte Alkohol siedet bei 113°, hat einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und ist in H^2O leicht löslich. Bei —33° erstarrt er noch nicht. Die Analyse ergab die Formel $C^5H^{12}O$; das spec. Gew. bei 0° = 0,8308; bei 19° = 0,8219; Ausd.-Coeff. = 0,00156. PCl^5 gibt $C^6H^{11}Cl$, eine bei 86—87° siedende Flüssigkeit, HJ ein

1) Compt. rend. **86**, 995; Bull. soc. chim. **29**, 490.
2) Ann. Ch. **190**, 336.
3) Ann. Ch. **190**, 328.
4) Ann. Ch. **191**, 125.

Digitized by Google

Jodür $C^5H^{11}J$, das bei 127—129° siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,522, bei 18° = 1,498 und den Ausd.-Coeff. 0,00092 hat. Der entstandene Alkohol, **Methylisopropylcarbinol,** ist ein secundärer; bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er Methylisopropylketon, welches bei weiterer Oxydation Aceton und Essigsäure ergibt. Mit Jodwasserstoff und PCl^5 entstehen tertiäre Verbindungen; das Jodür liefert mit feuchtem Silberoxyd das tertiäre **Dimethyläthylcarbinol** (102—104° Sdp.) Als wahrscheinliche Nebenprodukte der obigen Reaction nennt Verf. noch Methyläthylketon, gebromtes Aceton und polymerisirtes Methyläthylketon und gibt eine ausführliche Darlegung seiner Auffassung des Reactionsvorganges. Wendet man Zinkäthyl statt des Methyl's an, so geht der grösste Theil bei 160—175° über. Der entstandene Körper ist ein **secundärer Octylalkohol,** $\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\rangle CH_CH(OH)_C^2H^5$, der bei 164—166° siedet und bei —30° noch nicht fest wird. Mit PCl^5 und mit HJ (beim Erwärmen) werden das entspr. Chlorür und Jodür erhalten.

Das **Methylisopropylcarbinol** erhielt A. Wischnegradsky[1]) durch Reduction des durch Einwirkung von Chlorisobutyryl auf $Zn(CH^3)^2$ erhaltenen Methylisopropylketon's (Sdp. 95,5°) mittelst 2%igen Natriumamalgam's. Dieser Alkohol siedet nach ihm bei 112,5° unter 760,4mm Druck und bei 0°. Er riecht unangenehm fuselig; in einer Kältemischung wird er dickflüssig. Seine Dichte bei 0° ist 0,833, bei 19° —0,819; der Ausd.-Coeff. = 0,00096. Die Oxydation mittelst Chromsäure lieferte wieder das Methylisopropylketon, das in allen Eigenschaften mit dem zum Ausgangspunkt dienenden übereinstimmte: Dichte bei 0°=0,822, bei 19°=0,805, (Ausd.-Coeff.) 0,00112. Jodwasserstoff liefert tertiäres Amyljodür, Chlorwasserstoff ebenfalls tertiäres, bei 86° siedendes Chlorür, ebenso die Einwirkung von PCl^5. Es bildet sich offenbar unter Wasser-Entziehung Amylen, das mit der Haloidwasserstoffsäure sich vereinigt.

Diisamylsulfon, $(C^5H^{11})^2SO^2$, erhielt E. O. Beckmann[2]) durch Oxydation des bei 37° schmelzenden Diisamylsulfoxyd mittelst $KMnO^4$. Es bildet lange, büschelförmig gruppirte, luftbeständige Nadeln, die fast geruchlos und von süsslich brennendem Geschmack sind; bei 31° schmilzt es und siedet bei 295° ohne Zersetzung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, CS^2, Benzol, und sehr widerstandsfähig gegen chemische Agentien.

Wenn man Zinkmethyl auf Monobrompropionylbromid und einwirken lässt, erhält man nach Kaschirsky[3]) einen bei 118—119°

1) Ann. Ch. **190**, 338.
2) J. pr. **17**, 441.
3) Bull. soc. chim. **29**, 539; Berl. Ber. **11**, 984.

Digitized by Google

siedenden und bei —25° erstarrenden **Hexylalkohol.** Durch Oxydation erhält man aus ihm Aceton und Essigsäure; das entsprechende Hexylen siedet bei 72—74°. Der Alkohol ist demnach das von Pavloff beschriebene **Dimethylisopropylcarbinol,** $(CH^3)^2$-COH -$CH(CH^3)^2$. Durch dieselbe Reaction wurde aus dem Monobromisobutyrylbromid das **Pentamethyläthol** erhalten. Das Monobrombuttersäurebromid ergab mit Zinkmethyl einen bei 138—140° siedenden **Heptylalkohol,** dessen entsprechendes Heptylen bei 92—95° siedet. Die Oxydationsprodukte sind: Methyläthylketon, Aceton und Essigsäure. Die Formel des Alkohol's ist muthmasslich $(CH^3)(C^2H^5)$ COH-$CH(CH^3)^2$, **Methyläthylisopropylcarbinol.** Die Bildung von tertiären Alkoholen bei dieser Reaction erklärt K. durch die Annahme von Glycolderivaten, die sich unter Bildung von CH^3ZnBr von Aldehyden oder Ketonen zersetzen. Diese bilden ihrerseits mit den organischen Zinkverbindungen tertiäre Alkohole. Er sucht dies durch ausführliche Formeln zu veranschaulichen.

Durch nascirenden Wasserstoff (Na^2 und Wasser) wird nach Wilhelm Kohn[1]) Isamylmethylketon in **Methylisamylcarbinol** übergeführt, ein farbloses, nicht dünnflüssiges Oel, das zwischen 148 und 150° siedet und bei —16° noch nicht erstarrt. Das spec. Gew. bei 17,5° ist 0,8185, der Geruch unangenehm fuselig. Als Nebenprodukt erhält man eine geringe Menge von **Diisobutylpinakon,** $C^{14}H^{30}O^2$, das zwischen 240 und 260° übergeht. Es ist farblos, zäh und wird bei —16° nahezu fest. **Methylisamylcarbinacetat.** $(CH^3)(C^6H^{11})CHO(C^2H^3O)$, entsteht durch Erwärmen des Alkohol's mit Chloracetyl auf dem Wasserbade. Es siedet bei 166—168°. Der Methylisamylcarbinessigester ist eine wasserhelle, dünne Flüssigkeit, die herrlich nach Hyacinthen und Rosen riecht. Bei 23° ist die Dichte + 0,8595 (gegen Wasser von 17,5°). **Methylisamylcarbinchlorür** wird durch Erhitzen des Alkohols mit HCl im zugeschmolzenen Rohre auf 140° als dünnflüssiges Oel, das bei 135—137° siedet, erhalten. Das entsprechende **Jodür** erhält man durch Behandeln des Alkohols mit J und P; es geht bei 165—175° über. Werden die Haloidverbindungen des Methylisamylcarbinol's mit wässrigem Kali gekocht, so erhält man ein zwischen 75 und 80° übergehendes Gemisch zweier isomerer **Heptylene.**

Bei der Einwirkung von 7 gr. trockener Oxalsäure auf 20 gr. **primären Octylalkohol,** der aus dem Oele von Heracleum Sphondylium erhalten worden war, beobachteten A. Cahours und E. Demarçay[2]) bei 290° die Bildung von **Octyloxalat.** Ueber diese

---

1) Ann. Ch. 190, 305.
2) Compt. rend. 86, 994; Bull. soc. chim. 29, 488.

Digitized by Google

Temperatur erwärmt, tritt in dem Retorteninhalt eine Gasentwicklung auf, die bei 320° bedeutender wird; bei 340° ist der ganze Inhalt übergegangen. Die Flüssigkeit in der Vorlage lässt sich in zwei, bei 120—140° und bei 190—200° übergehende Fractionen trennen. Durch wiederholte Fractionirung erhält man eine bei 120—125° und eine bei 195—197° destillirende Flüssigkeit. Erstere ist **Octylen**, die zweite **Octylenformiat.**

Der **secundäre Octylalkohol** liefert nach A. Cahours und E. Demarçay [1]) beim Erhitzen mit trockener Oxalsäure, unter lebhafter Entwicklung eines Gasgemenges von 1/4 Kohlenoxyd auf 3/4 Kohlensäure, Ameisensäure nebst einer ganz kleinen Menge Octylformiat. Bei 300° geht ferner eine geringe Quantität Octyloxalat über. Drei Versuche, die mit 25 und 20 gr. Alkohol auf 8,14 und 8 gr. Säure angestellt wurden, lieferten nahezu das nämliche Ergebniss.

(Secundärer) **Caprylalkohol** von 180° Sdp. liefert nach C. Councler [2]) beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre **Caprylborat,** das sich aber beim Abdestilliren zersetzt. Wird bei Zutritt der Luft destillirt, so erhält man Methylhexylketon (171°) und Borsäure, vermuthlich die Oxydationsproducte des Caprylborates. Das Keton kann aus dem käuflichen Caprylalkohol auf diesem Wege in Menge gewonnen werden.

Durch Verseifen des ätherischen Auszugs des Bürzeldrüsensekretes der Vögel mit alkoholischer Kalilauge erhielt D. de Jonge [3]) neben geringen Mengen freier Fettsäuren und Spuren ihrer K- und Na-Seifen **Cetylalkohol.**

Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe.

Eine neue Synthese der **Kohlenwasserstoffe** C^nH^{2n} theilt Eltekoff [4]) mit. Durch Erhitzen eines Gemisches von Amylen, Jodmethyl und Bleioxyd auf 210—215° gelangte er zu kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen. Das Reactionsproduct ergab eine Fraction vom Sdp. 70—80°, die ihrer Dampfdichte nach ein Gemenge von Heptylen und Hexylen war. Das entsprechende Bromid schmolz bei 139—140° und erwies sich als Hexylenbromid. Durch verdünnte Schwefelsäure entstand ein krystallisirter Körper von campherähnlichem Geruch und dem Schmp. 75—76°, identisch mit Penthamethyläthol: $C(CH^3)^3C(CH^3)^2HO$. Rauchende Salzsäure bildet einen festen Körper, der bei 98—100° schmilzt und bei 115—130° siedet. Er ist

1) Compt. rend. **86**, 994; Bull. soc. chim. **29**, 489.
2) Berl. Ber. **11**, 1106.
3) Z. phys. Ch. **2**, 287.
4) Bull. soc. chim. **29**, 369. Berl. Ber. **11**, 412.

Digitized by Google

ebenfalls ein Gemenge aus Chlorwasserstoffverbindungen des Hexylens und Heptylens.

Die **Umwandlung** der bromirten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in **Säurebromide der Fettreihe** vollzieht sich nach E. Demole[1]) durch einfache Addition von Sauerstoff beim Schütteln der ersteren mit trockenem Sauerstoff in verschlossenem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung, in Gemeinschaft mit Henri Dürr angestellt, führte später[2]) zu folgenden Schlüssen: 1) Wenn ein Brom-, Chlor- oder Chlorbrom-Substitutionsproduct des Aethylens dem Luftzutritt überlassen sich polymerisirt, so ist es ebenfalls fähig, bei verschiedener Temperatur Sauerstoff zu absorbiren und in Brom- oder Chlorsäurechlorid und -bromid überzugehen. 2) Wenn diese Polymerisirung nicht stattfindet, kann auch eine Oxydation durch freien Sauerstoff nicht stattfinden. 3) Die Endglieder C^2Cl^4 und C^2Br^4 können als wasserstofffrei sich weder polymerisiren noch durch freien Sauerstoff oxydiren. 4) Die Bromsubstitutionsproducte der der Aethylenreihe homologen Reihen scheinen nicht fähig zu sein, sich zu polymerisiren oder durch freien Sauerstoff zu oxydiren. Der letztere Satz soll durch fernere Versuche erst noch experimentell bewiesen werden.

Ueber die ausführlich studirte Umwandlung des Körpers CHBr=CHBr in CH^2Br_COBr durch freien Sauerstoff hat E. Demole[3]) die Versuche mitgetheilt und eine Theorie dieser Vorgänge veröffentlicht. Hienach werden die der Reaction unterworfenen Körper entweder fest, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern, oder sie nehmen Sauerstoff auf und liefern Bromide der Fettsäurereihe; häufig geht auch beides nebeneinander her. Durch eine Reihe sorgfältiger Versuche, auf deren in der Abhandlung angegebene Einzelheiten wir verweisen, ermittelte E. D. die Bedingungen, unter denen sich der eine oder andere Körper bildet. Er fand: 1) dass der Sauerstoff zur Bildung der festen Polymere unentbehrlich ist; 2) dass die Anwesenheit von Wasser die Bildung von Polymeren begünstigt, aber, namentlich für $C^2H^2Cl^2$ und C^2H^2ClBr, nicht unbedingt nöthig ist, und dass 3) die Temperatur eine grosse Rolle bei der Bildung beider Producte spielt. D. gibt eine sehr ausführlich begründete Theorie der Bildungsweise der Polymeren und Säurebromide, welche, die Wanderung des Wasserstoffatomes innerhalb des Moleküls verwerfend, die Addition von Sauerstoff und Bromwasserstoff zu einem ungesättigten, transitorischen Körper annimmt. Bei niederer Temperatur und Mangel an Sauerstoff würde dieser unter Aufnahme von HBr

1) Berl. Ber. **11**, 315. Compt. rend. **86**, 542.

2) Berl. Ber. **11**, 1306. Bull. soc. chim. **30**, 6.

3) Bull. soc. chim. **30**, 12. Berl. Ber. **11**, 1307. Arch. sc. ph. nat. **63**, 40.

Digitized by Google

sich zu Polymeren zusammenlagern, bei Ueberschuss von Sauerstoff und höherer Temperatur würde dagegen gleichzeitig O und HBr aufgenommen und die Säurebromide gebildet. Das Polymere [2]? (C^2HBr^3), aus dem Tribromäthylen erhalten, ist krystallinisch und schmilzt unter 100°; es hat die Zusammensetzung eines Hexabrombutylens.

Behufs des Nachweises der Existenz einer Verbindung **C^2HBr**, die E. Demole [1]) bei dieser seiner Theorie der Oxydation gebromter Kohlenwasserstoffe durch freien Sauerstoff zu Hülfe nahm, liess er unterbromige Säure auf Dibromäthylen einwirken. Die abgekühlte Säure (von 5,3%) wurde im Verhältniss von 11 cc. auf 1 gr. $C^2H^2Br^2$ zugesetzt. Nachdem man eine Stunde lang stark umgeschüttelt hat ist die Reaction meist beendet. Aus der wässrigen Flüssigkeitsschicht erhält man durch Ausziehen mit Aether Bromessigsäure, entstanden aus dem Bromacetylbromid unter Mitwirkung von Wasser. Aus dem übrigen Reactionsproduct dagegen gewinnt man durch Eindunsten und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol einen in grossen, warzenförmig vereinigten Prismen krystallisirenden Körper, der bei 89—90° schmilzt und sich über 100° erhitzt zersetzt. Er ist in Wasser und kaltem Alkohol kaum löslich, leichter in siedendem, sowie in heissem Methyl- und Amylalkohol und auch in Aether. Sein spec. Gew. ist bei 0° = 2,88. Eine grosse Zahl von Analysen führte zur Formel $C^4H^2Br^6O$. Er zeigt sich ungemein widerstandsfähig; Brom, Mineralsäuren, alkoholisches Kali, Acetylchlorid (bei 150° im zugeschmolzenen Rohre) und Essigsäure-Anhydrid waren ohne Einwirkung. Durch Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure erhält man als Reductionsproduct eine bei 79—81° siedende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel C^4H^8O führt, der des Aethylmethylketons. Dem entsprechend erhält man mit Natriumbisulfit einen krystallisirenden Körper, $C^4H^9NaSO^4$. Der gebromte Körper ist demnach als **Hexabrom-Aethyl-Methylketon,** $CBr^3_CO_CH^2_CBr^3$, aufzufassen. Die Oxydation mittelst Salpetersäure bestätigte diese Annahme; es entstanden Malonsäure und Kohlensäure und es müssen, nach dem Popoff'schen Gesetze, die Bromatome an den äussersten Kohlenstoffatomen der Kette gleichmässig vertheilt sein: $CBr^3_CO_CH^2_CBr^3$. Aus diesen Daten schliesst E. D., dass bei der Oxydation des Dibromäthylens ein Uebergangskörper C^2HBr, das **Bromacetylen,** entsteht, das sich bei niederer Temperatur unter Wiederaufnahme von HBr polymerisirt, bei höherer aber unter Addition von O und HBr das Bromacetylbromid liefert; bei Gegenwart von unterbromiger Säure geht es

1) Bull. soc. chim. 29, 483. Berl. Ber. 11, 1710. Arch. sc. ph. nat. 64, 108.

Digitized by Google

unter Verdopplung und Zusammenlagerung mit derselben und Aufnahme von HBr und Br^2 in secundären Hexabrombutylalkohol über. Dieser aber geht »bei der Anwesenheit von soviel Brom«, durch Uebergang der Alkoholgruppe CHOH in CO, in Hexabrom-Aethyl-Methylketon über. Freier Sauerstoff liefert mit dem Körper C^2HBr den Typus Aldehyd, nascirender und BrOH dagegen den Typus Aceton.

Bei Gelegenheit der Demole'schen Arbeit über die directe Sauerstoffaufnahme der gebromten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe bemerkt Berthelot [1]), dass es ihm gelang, durch **Oxydation des Aethylens** mittelst Chromsäure Aldehyd zu erhalten, eine Reaction, die den von Demole gefundenen Vorgängen völlig entspricht. Propylen und Campher lieferten unter denselben Umständen Propylaldehyd und Campher. B. [2]) knüpft hieran einige theoretische Betrachtungen über die Constitution des Aethylens, indem er auf eine frühere Publication [3]) zurückgreift.

Zur directen Bildung von **Chlorobromiden der Olefine** und anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe gibt Maxwell Simpson [4]) folgendes Verfahren an: 500 grains Brom werden in 4 Unzen einer Mischung von gleichen Theilen starker Salzsäure und Wasser gelöst. In diese Lösung, die in einer langhalsigen, mit Eis gekühlten Flasche sich befindet, wird Chlor bis zur Sättigung geleitet. Die gasförmigen Olefine werden in diese Chlorbromlösung eingeleitet, die flüssigen als Bromide zugesetzt. M. S. erhielt so die Chlorobromide des Aethylens (80 Proc. Ausbeute), Propylens, ferner das Allyldibromochlorid (Sdp. 197—199°) und Allylbromodichlorid (Sdp. 180—187°).

Alkyljodüre, Chlorüre und Bromüre liefern nach Eltekoff [5]) beim Erhitzen mit wasserfreiem PbO auf 220—225° **Alkylene**. Isobutyljodür liefert dabei C^4H^8 und HJ; Isoamyljodür bis 65 Proc. Amylen, und Aethyljodür 35 Proc. Aethylen. Das entstehende Amylen ist beinahe absolut reines Trimethyläthylen.

Durch Behandeln der **Bihalogenverbindungen** der Kohlenwasserstoffreihe C^nH^{2n} mit Wasser und Bleioxyd erhielt Eltekoff [6]) **Glycole**, die sich dann, je nach ihrer chemischen Structur, unter Wasseraustritt in Aldehyde oder Acetone umwandelten. Wenn 2 Halogenatome an einem Kohlenstoff lagerten, erhielt er immer Aldehyde. So gab ihm Propylenbromid mit H^2O und Bleioxyd im verschlossenen Gefässe auf 140—150° erhitzt, Propylglycol, das in Aceton und Aldehyd zerfiel. **Isobutylenbromid** lieferte ihm unter denselben Bedingungen Isobutylaldehyd und wenig des entsprechenden

1) Compt. rend. **86**, 543.
2) Bull. soc. chim. **29**, 339.
3) Ibid. **23**, 201.
4) R. Soc. Proc. **27**, 118.
5) Berl. Ber. **11**, 414.
6) Bull. soc. chim. **29**, 536. Berl. Ber. **11**, 989.

Digitized by Google

Glycols. **Trimethylacetylenbromid** lieferte Methylisopropylketon. Das symmetrische **Dimethyläthylen** ergab Methyläthylketon und das **Pinakolin** (Tetramethyläthylen) ein (tertiäres) Butylmethylketon.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe geben mit salpetriger Säure, wie Paul Tönnies[1]) fand, **Additionsproducte**. Die Kohlenwasserstoffe löst man hierzu zweckmässig in Eisessig auf. Furfurbutylen liefert so eine schön krystallisirende Verbindung $C^8H^{10}O \cdot N^2O^3$, Phenylbutylen den Körper $C^{10}H^{12} \cdot N^2O^3$; analog verhalten sich Styrol, Tolylbutylen, Anethol, Amylen. Bei der Reduction entstehen Basen, die an Stelle der N^2O^3-Gruppe eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten. Dies erklärt Verf. durch Spaltung von N^2O^3 in NO und ONO, wodurch sowohl Nitrosokörper, als Salpetrigsäureäther entstünden.

E. Demole und Henri Dürr[2]) unterwarfen bei ihren Oxydationsversuchen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit freiem Sauerstoff die Verbindungen $CHBr{=}CH^2$, $CCl^2{=}CCl^2$ und $CBr^2{=}CBr^2$ ohne Erfolg der Einwirkung des freien Sauerstoffs. Dagegen glauben sie durch Schütteln des **Dichloräthylens**, $C^2H^2Cl^2$, mit Sauerstoff einen »polymeren Körper« erhalten zu haben, dessen Untersuchung aus Mangel an Substanz nicht möglich war. **Chlorbromäthylen**, $CHCl{=}CHBr$, erhalten durch Zersetzung von $C^2H^3ClBr^2$ mittelst KCN, wurde bei möglichst erhöhter Temperatur und in kleinen Quantitäten, beides um Polymerisirung zu vermeiden, mit trockenem Sauerstoff geschüttelt. Die erhaltene, stark an der Luft rauchende Flüssigkeit wurde destillirt und lieferte als Hauptfraction eine bei 128—132° siedende Flüssigkeit von der Formel C^2H^2ClBrO. Beim Kochen mit Wasser lieferte dieser Körper grosse, unter 100° schmelzbare Krystalle, die zwischen 170 und 190° siedeten und ein Gemenge von Chlor- und Bromessigsäure darstellten. Alkohol, der mit Lebhaftigkeit einwirkte,lieferte ein zwischen 140 und 160° siedendes Product, ein Gemenge von Chloressigäther (Sdp. 143,5°) und Bromessigäther (Sdp. 159°). Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass das Oxydationsproduct eine Mischung von Bromacetylchlorid und von Chloracetylbromid ist. Der Körper C^2H^2ClBr wird nach einigen Minuten an der Luft zu einer weissen, rauchenden Masse umgewandelt, die sich mit Alkohol waschen und bei 100° trocknen lässt, aber bei wenig höherer Temperatur sich unter Abscheidung von Kohle zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist $n(C^2H^2ClBr)$. Der entsprechende Oxydationsversuch mit Monobromamylen, C^5H^9Br, war erfolglos.

Zur Bereitung grösserer Mengen von **Chlorbromäthylen**,

1) Berl. Ber. **11**, 1511.
2) Bull. soc. chim. **30**, 6. Berl. Ber. **11**, 1302. Arch. sc. ph. nat. **63**, 31.

Digitized by Google

C^2H^3ClBr, empfehlen E. Demole und Dürr [1]) folgendes Verfahren: Man sättigt in Eis gekühltes Brom mit C^2H^3Cl, wäscht mit Kali, dann mit Wasser, trocknet und destillirt. Es geht fast nur $C^2H^3ClBr^2$ bei 160° über. 200 gr. dieser Verbindung zersetzt man mit 195 cc. kaltem, gesättigtem, alkoholischem Kali, wäscht mit viel Wasser und trocknet über $CaCl^2$ in einer Leuchtgasatmosphäre. Sodann destillirt man möglichst unter Luftabschluss.

W. Staedel und J. Denzel [2]) erhielten, indem sie auf die von ihnen dargestellten substituirten Aethane alkoholisches Kali zu gleichen Molekülen einwirken liessen, nachstehende **substituirte Aethylene:** 1) α-Chlorbromäthylen, $H^2C{=}CBrCl$, aus α-Chlordibromäthan und alkoh. KOH. Man erhält eine bei 62—63° siedende wasserhelle Flüssigkeit, die fortwährend einen weissen, polymeren Körper absetzt. β-Chlordibromäthan liefert dasselbe Product, das sich aber sofort polymerisirt. 2) α-Chlordibromäthylen, $HBrC{=}CBrCl$, aus α-Chlortribromäthan. Klare farblose, nicht fest werdende Flüssigkeit, die bei 141—142° siedet. Spec. Gew. 2,275 bei 16°. 3) α-Dichlorbromäthylen, $HBrC{=}CCl^2$, aus α-Dichlordibromäthan ist eine wasserhelle, bei 114—116° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gew. bei 16° = 1,906 ist. 4) α-Dichlordibromäthylen, $Br^2C{=}CCl^2$, siedet über 160° (vielleicht bei 194°?); bei — 20° ist es fest.

Dibromäthylen, durch Zerlegung des Monobromäthylenbromids mittelst alkoholischer Kaliumacetatlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat, oder am zweckmässigsten durch Zerlegung von Bromäthylendibromid mittelst Kaliumacetat und wenig Kaliumcarbonat, bei Gegenwart von verdünntem Alkohol, und 24stündiges Kochen zu erhalten, absorbirt beim Schütteln ein ziemlich bedeutendes Volum Sauerstoff, wobei die Temperatur bis zu 55° C. steigt. Hierbei bildet sich in geringer Menge am Boden des Kolbens ein fester Körper, der reichlich entsteht, wenn Dibromäthylen der Luft ausgesetzt ist. Aus dem Reactionsproduct erhielt E. Demole [3]) einen bei 147—148° C. (uncorr.) siedenden Körper, dessen Analyse der Formel $C^2H^2Br^2O$ entsprach, eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich als **Monobromacetylbromid,** $C^2H^2Br^2O$, erwies. Es findet, wie E. D. ausführt, eine Umlagerung von H innerhalb des Moleküls statt. Diese Reaction ergibt nahezu die theoretische Menge; die dabei auftretende Wärmetönung konnte er noch nicht bestimmen. (Vrgl. übrigens Theorie der Oxydation von Olefinderivaten.)

Tribromäthylen, C^2HBr^3, siedet, wie E. Demole [4]) fand,

1) Bull. soc. chim. **30**, 9, Not. Berl. Ber. **11**, 1304, Anm. Arch. sc. ph. nat. **63**, 34, Not.
2) Berl. Ber. **11**, 1740.
3) Berl. Ber. **11**, 316. Compt. rend. **86**, 542. Bull. soc. chim. **29**, 205. Arch. sc. ph. nat. **61**, 297.
4) Ibid.

Digitized by Google

nicht bei 130° C, wie Lennox[1]) angibt, sondern bei 161—163° C (uncorr.). Sein spec. Gew. beträgt bei 0° = 2,69. Die Darstellung ist zweckmässig entspr. der von E. D. beim Dibromäthylen[2]) eingeschlagenen. Es absorbirt beim Schütteln mit Sauerstoff denselben und geht in Dibromacetylbromid über, wie die Analyse des Silbersalzes der durch Zersetzung mit Wasser erhaltenen Dibromessigsäure: $C^2HBr^2AgO^2$, ergab.

Ueber die Einwirkung von **Natrium** auf **Monochloräthylenchlorür** theilen Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg[3]) in Ergänzung ihrer früheren Mittheilung[4]) mit, dass es ihnen gelungen ist, die Bildung von Wasserstoff bei der Zersetzung nachzuweisen.

Aethylenchlorobromid, C^2H^4ClBr, bei 108—110° siedend (s. Chlorobromide, pag. 145).

Bei der Darstellung von **Aethylenbromür** nach dem Verfahren von Erlenmeyer und Bunte[5]) wendet man, wie Emil Erlenmeyer[6]) nun mittheilt, zur Entwicklung des Aethylen's eine Anfangsmischung von 25 gr. Alkohol und 150 gr. H^2SO^4 an und lässt eine Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thl. H^2SO^4 nachfliessen. Zugleich nimmt E. sein Verfahren gegen die Bemängelungen Demole's in Schutz.

Fluorbor wirkt im directen Sonnenlichte bei einer Temperatur von 25—30° auf **Aethylen** ein. Fr. Landolph[7]) wendete hiezu einen Apparat an, wie er bei der Darstellung des Aethylenchlorid's im Gebrauche ist. Er erhielt eine bei 124—125° siedende Flüssigkeit von 1,0478 spec. Gew. bei 23°. Sie verbreitet an der Luft weisse Nebel von ätherartigem, starkem Geruch. Die Analyse ergab die Formel $C^2H^5BFl^2$. Mit Wasser tritt Zersetzung ein in C^2H^4, 2HFl und BO^3H^3. F. L. stellt die Untersuchung der Nebenproducte, sowie die Darstellung der homologen Verbindungen in Aussicht.

Aethylenmonoborat, $B(OC^2H^4OH)^3$, erhielt C. Councler[8]) durch Einleiten von gasförmigem Borchlorid in reines Aethylenglycol. Es entweicht HCl, und das durch Chloroform aufgenommene Reactionsprodukt bleibt als feste, aus kleinen Blättchen bestehende Masse zurück, die bei etwa 161,7° schmilzt. Wasser zersetzt in Borsäure und Glycol.

Ueber die Einwirkung von **Unterchlorigsäure-Anhydrid** auf **Aethylen** haben E. Mulder und G. J. W. Bremer[9]) Unter-

1) Ch. Soc. J. **13**, 206.
2) s. pag. 147.
3) Berl. Ber. **11**, 61.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 146.
5) Ann. Ch. Ph. **168**, 64.
6) Ann. Ch. **192**, 244.
7) Compt. rend. **86**, 671.
8) J. pr. Ch. **18**, 392; Berl. Ber. **11**, 1106.
9) Berl. Ber. **11**, 1958.

Digitized by Google

suchungen angestellt. Trockenes Aethylen und ein Ueberschuss von Unterchlorigsäure-Anhydrid, erhalten aus Chlor und Quecksilberoxyd, wurden in ein kalt gehaltenes Rohr eingeleitet. Es entstand eine Flüssigkeit, die zum grössten Theil bei 180—210°, zum kleineren Theil schon unter 100° überging (Aethylenchlorid). Die Dampfdichte der höhern Fraction war 78,8, theor. 78,5. Die Analyse stimmt annähernd zu $C^4H^6Cl^2O^2$. Im Vacuum ging die Flüssigkeit bei 145° unzersetzt über; die Analyse war befriedigend. Mit Silberoxyd wurde monochloressigsaures Silber erhalten; beim Verseifen resultirte Monochlorhydrin. Demnach scheint sich ein Körper der Zusammensetzung $C^4H^6Cl^2O^2$ zu bilden, dessen Structur etwa $CH^2Cl_CO_O_CH^2_CH^2Cl$ entspricht.

E. Fürst[1]) erhielt durch die gleiche Reaction Monochloressigsäure; die Lösung der aus der öligen Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle lieferte beim Sättigen mit $CaCO^3$ und Eindampfen glycolsauren Kalk.

E. Frankland und L. Dobbin[2]) untersuchten das bei der Einwirkung von Zink auf Jodäthyl erhaltene Olefin, C^2H^4. F. und D. hofften, dass das so erhaltene Gas **Aethyliden** sein möge. Mit Antimonchlorid behandelt, ergab dasselbe aber bei 83° siedendes Aethylenchlorid, und das Gas ist daher unzweifelhaft Aethylen.

In einer vorläufigen Notiz macht Maxwell Simpson[3]) Mittheilung über Chlorjod- und Bromjodverbindungen des Aethyliden's. **Aethylidenchlorojodid**, CH^3_CHClJ, erhielt er 1) durch Schütteln von Aethylidenjodid mit verdünnter Chlorjodlösung und Fractioniren des mit K^2CO^3 gewaschenen Reactionsproduktes. Das Chlorjod war durch Einleiten von Chlor in 4 Unzen Wasser, das 400 Grains Jod suspendirt enthielt, dargestellt worden. 2) Ein Molecül Jodaluminium, Al^2J^6, wurde in seinem dreifachen Gewichte trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst und tropfenweise, unter Abschluss der Luft, zu 6 Molekülen Aethylidenchlorid gegeben, das mit seinem gleichen Volum CS^2 verdünnt war. Das Gefäss war mit Eis umgeben und wurde fortwährend bewegt. Nach Filtration durch Asbest und Abdunsten des CS^2 wurde gewaschen und fractionirt. Diese Methode ist einfacher und ausgiebiger, als die erste. Das Aethylenchlorojodid ist eine süss schmeckende, farblose Flüssigkeit, die bei 117—119° ohne Zersetzung siedet; das spec. Gew. bei 19° ist 2,054. Der Siedepunkt liegt demnach 20° niederer als der der isomeren Aethylenverbindung (177°) und liegt zwischen dem des Aethylidenjodid's (177°) und -chlorid's (58°).

1) Berl. Ber. 11, 2188.
2) Ch. Soc. J. 1878, 545.
3) R. Soc. Proc. 27, 424.

Digitized by Google

Aethylidenbromojodid, $CH^3-CHBrJ$, wird ebenfalls aus dem Aethylidenjodid nach dem beim Chlorojodid angeführten ersten Verfahren erhalten. Es ist eine, wenn frisch bereitet, nahezu farblose Flüssigkeit von süssem Geschmack und siedet ohne Zersetzung bei 142—144°; 20° niedriger als das isomere Aethylenbromojodid (163°). Es wird selbst in einer Kältemischung nicht fest, unterscheidet sich also darin von seinem Isomeren. Alkoholisches Kali zersetzt beim Erhitzen in Vinylbromid und Jodkalium. Der Körper scheint mit dem von Pfaundler und Reboul[1]) aus HJ und Vinylbromid erhaltenen identisch zu sein.

Durch Oxydation von Thialdehyd (und von Thialdin) mittelst Kaliumpermanganat erhielt J. Guareschi[2]) neben H^2SO^4 und Essigsäure das Kaliumsalz einer Disulfosäure, $C^2H^4S^2O^6K^2$, über die er später nähere Mittheilung macht. Hiernach ist die freie Säure syrupartig; die Salze, von denen er die des K, Na, Ba, Ca, Mg, Zn, Cd und Cu darstellte und analysirte, krystallisiren gut. Er betrachtet die Säure als **Aethylidendisulfosäure**, $CH^3-CH(SO^3H)^2$, namentlich auch wegen ihrer Entstehung aus einem Derivat des Acetaldehyds.

Ueber die **Isomerie** in der **Propylenreihe** veröffentlicht Reboul[3]) eine umfangreiche Arbeit, die eine Zusammenstellung und Vervollständigung der vom Verf. früher schon veröffentlichten Resultate über diesen Gegenstand darstellt. Sie zerfällt in drei Abschnitte: 1) Chlorüre, Bromüre und Chlorobromüre des Propylens, sowie Monochlor- und Monobrompropylene; 2) normales Propylglycol und seine Derivate; normales Propylenmonochlorhydrin, Propylenoxyde und Polyoxypropylene; 3) normale Pyroweinsäure und ihre Salze. Verf. gibt genaue Angaben der Eigenschaften, sowie der Darstellungsmethoden[4]).

Propylen entstanden durch Einwirkung von CO auf Allylalkohol. s. Wasserstoffärm. Alkohole.

Monochlorpropylen und **Methylchloracetol** lieferten Ad. Claus[5]) und Hörmann beim Behandeln mit Cyankalium statt der erwarteten Brenzweinsäuren und Dimethylmalonsäure nur Produkte einer tiefergehenden Zersetzung, ohne Bildung organischer Säuren, und mit Abspaltung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, vorwiegend von Allylen, C^3H^4.

Propylenchlorobromid, C^3H^6ClBr, siedet bei 118—120°, aus Propylen und Chlorjod. s. Chlorobromide d. Olefine.

Zur Darstellung von **Trimethylenbromid** empfiehlt Bogomo-

---

1) Jahresb. 1865, 483.
2) Berl. Ber. 11, 1383 und 1692.
3) Arch. sc. ph. nat. 14, 453.
4) Compt. rend. 74, 613, 669, 945; 76, 1270; 78, 1773; 79, 169, 317; 82, 377, 1197, 1502. siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1874—1876.
5) Ann. Ch. 191, 49.

Digitized by Google

letz[1]) Allylbromür mit der Hälfte seines Gewichts an rauchender HBr zu mischen und dann im verschlossenen Gefässe 3—4 Stunden auf 150° zu erhitzen. Das Produkt ist vollkommen rein.

Nitrobutylen, $C^4H^7NO^2$, erhielt L. Haitinger[2]) durch Eintropfen von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 in Trimethylcarbinol. Nach Beendigung der lebhaften Reaction erhält man eine ölige, grüne Flüssigkeit, die mit Wasser wiederholt geschüttelt (wobei Gasentwicklung stattfindet) und dann der fractionirten Destillation unterworfen wird. Unter gewöhnlichem Druck geht bei 154—158° das Nitrobutylen als gelbliches Oel von äusserst stechendem Geruch und brennendem Geschmack über. Beim Behandeln mit reducirenden Körpern entsteht kein Amin, sondern Ammoniak. Wasser spaltet beim längern Erhitzen im Rohre auf 100° in Aceton und Nitromethan. — Alkoholisches Aetznatron bildet **Natriumnitrobutylen,** $C^4H^6NaNO^2$, ein sicheres Kriterium für die Natur der Nitrogruppe. Brom bildet Nitrobutylendibromid oder Dibromnitrobutan, $C^4H^7_NO^2Br^2$, eine schwere, äusserst stechend riechende Flüssigkeit. Der Alkohol scheint zunächst in Wasser und Butylen zu zerfallen, welches dann nitrirt wird; es spricht hierfür die Thatsache, dass concentrirte Salpetersäure das Butylen unter Bildung der gleichen Produkte absorbirt.

Eine neue Darstellungsmethode des **normalen Dimethyl-Aethylen's** geben Le Bel und Greene[3]) an. Sie liessen Butylalkohol auf stark erhitztes, geschmolzenes $ZnCl^2$, das sich in einer Quecksilberflasche befand, tropfenweise auffliessen. In der vorgelegten Schwefelsäure wird das Isodimethyläthylen zurückgehalten, während in der Brom enthaltenden Flasche Bromüre entstehen, die durch fractionirte Destillation getrennt, 3 Produkte ergaben. Die Fraction 154—160° enthält das bei 156° siedende normale Dimethyl-Aethylenbromid, $CH^3_CHBr{=}CHBr_CH^3$; beim Behandeln mit Natrium tritt eine oft stürmische Reaction ein, die manchmal von blauer Phosphorescenz begleitet ist. Die entweichenden Gase wurden in schwach verdünnte $H^2SO^4(1:{}^1/_2H^2O)$ und dann in concentr. HJ geleitet; es bildete sich bei 118—121° übergehendes secundäres Butyljodid. Die Bildung von normalem Dimethyläthylen ist demnach ausser Zweifel. Ein Versuch der Zersetzung des Aethylvinylbromid's mit Na^2 und Auffangen der Gase in HJ ergab ein Jodbutyl, das ebenfalls bei 118—121° siedete und durch alkohol. KOH und Br^2 in Bromid übergeführt, das Bromid des normalen Dimethyl-Aethylen's lieferte.

Butylen aus Trimethylcarbinol s. pag. 138.

Allylchlorodibromid und **Allyldichlorobromid,** siehe pag. 145.

Methyl-Allyl erhielt H. Grosheintz[4]) durch Erwärmen einer

1) Bull. soc. chim. **30**, 23; Berl. Ber. **11**, 1257.
2) Ann. Ch. **198**, 366.
3) Bull. soc. chim. **29**, 306.
4) Bull. soc. chim. **29**, 201.

Digitized by Google

Mischung von 40 gr. Zinkmethyl, 120 gr. Allyljodid und 100 gr. einer 3%igen Zinknatriumlegirung im verschlossenen Gefässe auf 135°. Die Gase wurden in Brom aufgefangen. Der Hauptantheil der Bromide ging bei 158° über, wie Wurtz für das Methylallylbromid angibt. Allein der Siedepunkt des damit identischen Aethylvinylbromid's liegt bei 168°. Es muss demnach eine intramolekulare Umlagerung stattgefunden haben und daher die Nomenclatur dieses Körpers in **Dimethyläthylen** geändert werden. Neben diesem entstehen noch 2 andere Bromide, die bei 148° und 168° sieden. Die 3 bei dieser Reaction entstehenden Butylenbromide und ihre Butylene sind nunmehr folgende: $CH^2{=}C(CH^3)^2$, Dimethyläthylen (Bromid, Sdp. 158°); $CH(CH^3){=}CH(CH^3)$, symm. Dimethyläthylen (Bromid, Sdp. 148°); und $CH^2{=}CH(C^2H^5)$, Aethyläthylen oder Aethylvinyl (Bromid, Sdp. 168°). Uebrigens reservirt der Verf. sich den Widerruf, indem er die gleichzeitige Bildung dreier Butylene als sehr wahrscheinlich, aber nicht ganz sicher bezeichnet. Die Methode der Darstellung gibt schlechte Ausbeute und missräth zuweilen, so dass bei höherem Erwärmen oft nur eine sehr poröse Kohle resultirt.

Das gewöhnliche (käufliche), durch Einwirkung von $ZnCl^2$ bereitete **Amylen** ist nach den Versuchen von A. Wischnegradsky [1]) ein Gemisch von drei Isomeren C^5H^{10}, dem Trimethyläthylen, dem unsymmetrischen Methyläthyläthylen und dem Normal-Propyläthylen. Die Jodwasserstoffverbindung des letztern liefert mit Bleihydroxyd einen bei 117,5—119° siedenden Alkohol, dessen Oxydation Methyl (normal-) Propylketon, eine ätherische, angenehm riechende, bei 101—103° übergehende Flüssigkeit lieferte, und der demnach Methylpropylcarbinol ist.

Bei der Behandlung des aus Gährungsamyljodür dargestellten **Amylen's** mit Schwefelsäure erhielt A. Wischnegradsky [2]) einen bei 21,5° siedenden Kohlenwasserstoff, während das Rohprodukt, das er »gemischtes Amylen« nennt, bei 23—27° überging. Der bei 21,1—21,3 (780,2^{mm} b. 0°) destillirende Kohlenwasserstoff gibt mit HJ ein Jodür, das bei 137—139° übergeht und das Jodanhydrid des Methylisopropylcarbinols zu sein scheint. Wie HJ wirken BrH und HCl auf das »gemischte« Amylen, indem in der Kälte die tertiären Bromüre und Jodüre, bei erhöhter Temperatur die secundären Verbindungen erhalten werden, das bei 114—116° siedende Bromür und das bei 91° (753,1^{mm} b. 0° siedende Chlorür). Das aus Gährungsamyljodür bereitete Amylen enthält demnach 2 Isomere: unsymmetrisches Methyläthyläthylen und Isopropyläthylen, das sich durch seinen niedrigen Siedepunkt auszeichnet.

---

1) Ann. Ch. **190**, 328. 2) Ann. Ch. **190**, 351.

Digitized by Google

Um **Amylen** darzustellen, erhitzt man nach A. Etard [1]) etwa 500 gr. Zinkchlorür in einer geräumigen gläsernen oder besser Metall-Retorte, etwa einer Quecksilberflasche, bis das Salz in vollem Fluss ist und lässt dann Amylalkohol in sehr dünnem Strahl zufliessen. Die entstehenden Dämpfe werden in einem langen Kühlrohr verdichtet. Bei Anwendung des Amylalkohols der Melassebrennereien, der geringe Mengen Propyl- und Butylalkohol enthält, erhält man etwa $^1/_3$ des Gesammtvolums an Amylen, das zwischen 35 und 38° siedet. Dasselbe entsteht aus dem Isopropyläthylalkohol durch einfache Wasserentziehung und ist demnach **Isopropyläthylen** (Isoamylen). Bestätigt wird dies durch den Siedepunkt des daraus erhaltenen Amyljodids, 125°. Die weiter entstehenden Producte sind: eine geringe Menge von Polymeren des Amylens, bei 165 (Diamylen), 230, 300 und 350° siedend, ferner Aethylmethyläthylalkohol (der optisch active), der sich der Reaction entzieht und endlich die unangegriffenen Mengen von Propyl- und Butylalkohol. Hierzu bemerkt Wischnegradsky [2]), dass Etard wohl nicht Isopropyläthylen erhalten habe, sondern hauptsächlich das bei 36° siedende **Trimethyläthylen**, wie es Flavitzky zuerst annahm, und wie es bei der Einwirkung von Chlorzink auf Gährungsamylalkohol vorwiegend und zwar durch molekulare Umlagerung entsteht. Den Siedepunkt des wahren Isopropyläthylens, erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Gährungsamyljodid, fand W. bei 21,5° constant, den seines Jodhydrates bei 137—139° statt 125. Ein weiteres Isomer fand Eltekoff in dem gewöhnlichen Amylen und stellte die Structurformel eines unsymmetrischen **Methyläthyläthylens**, $C^2H^5(CH^3)C{=}CH^2$, dafür auf.

Amylen aus Dimethyläthylcarbinol s. pag. 139.

Zur Darstellung von **Amylen** empfehlen A. Bauer und J. Schuler [3]) folgendes Verfahren: Ein Volum conc. Schwefelsäure (d = 1,84) wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und diesem Gemisch ein gleiches Volum Amylalkohol (Sdp. 128—135°) zugesetzt. Man erhitzt in einer aufgerichteten Retorte mehrere Stunden auf 100—105° und lässt die Dämpfe durch einen aufwärts gerichteten Kühler, dessen Wasser auf 20—25° gehalten wird, in eine Kühlvorrichtung austreten. Die Operation ist beendigt, wenn der Geruch nach SO^2 auftritt. Die Ausbeute beträgt 40—50 % der theoretischen.

Flavitzky [4]) erhielt aus Aethylamyloxyd, welches $C^5H^{11}J$ von + 6° Drehungsvermögen geliefert hatte, ein Amyljodür von + 0,07° Rotationsvermögen und führte dieses in reines **Isopropyläthylen**

1) Compt. rend. **86**, 488.
2) Compt. rend. **86**, 973.
3) Wien. Ber. II, **77**, 297.
4) Berl. Ber. **11**, 992.

Digitized by Google

über. Das so erhaltene **Pentylen** siedet bei 20,2° (749 mm.), hat bei 0° ein spec. Gew. von 0,648 und wird durch Chromsäure in Aceton, Essigsäure und wahrscheinlich auch Isobuttersäure übergeführt. Das entsprechende Glycol siedet bei 200,5—201,5°. Er fand ferner, dass Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, das beste wasserentziehende Mittel für Glycole ist.

Otto Hecht[1]) fand, dass unter den Oxydationsproducten des reinen, bei 67,8—68° siedenden **Hexylens** mit Chromsäure sich neben Essigsäure die Normalbuttersäure befindet, entgegen den Angaben Chapman's und Thorpe's[2]), die Propionsäure gefunden haben wollen. Die Schwefelsäure des Oxydationsgemisches wirkt hierbei, wie O. H. durch den Versuch nachwies, nicht in der Weise, dass zunächst secundärer Hexylalkohol gebildet würde. Zieht man hiezu noch die bei Oxydation des Hexylenglycols (s. d.) gewonnenen Resultate in Betracht, so dürfte mit grosser Wahrscheinlichkeit das Hexylen von Erlenmeyer und Wanklyn **Normalpropylmethyläthylen,** $CH^3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$ sein.

Die von den tertiären Hexylalkoholen abstammenden **Hexylene** hat Jawein.[3]) untersucht und dem schon von Pawlow entdeckten $C(CH^3)^2{=}C(CH^3)^2$ noch 2 andere Isomere: $CH^3\text{-}CH{=}C(CH^3)C^2H^5$, Sdp. 69—71°, und $C(CH^3)^2{=}CHC^2H^5$, Sdp. 65—67°, hinzugefügt. Ersteres leitet sich vom Diäthylmethylcarbinol, letzteres vom Dimethylpropylcarbinol ab. Die Polymeren dieser Substanzen hat Verf. noch in Untersuchung; sie sieden bei 193—197° und bei 196—199°.

Durch Behandeln von Dimethylisopropylcarbinol mit alkoh. KOH erhielt Pawlow[4]) einen bei 73° siedenden Kohlenwasserstoff der Formel C^6H^{12}, das **Tetramethyläthylen;** es verbindet sich sehr leicht mit Brom und Haloidwasserstoffsäuren. Die Oxydation mit Chromsäure ergibt nur Aceton. Beim Auflösen in Schwefelsäure und Erwärmen auf 60° entstand Dihexylen.

Monobromhexylen, $C^6H^{11}Br$, gibt bei der Oxydation mit Chromsäuremischung Buttersäure und Essigsäure. Dabei fand O. Hecht[5]), dass das freiwerdende Brom substituirend auf die noch unveränderte Verbindung wirkte und damit $C^6H^{10}Br^2$ bildete. Da beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine irgendwie beträchtliche Zersetzung eintrat, so nimmt O. H. in diesem Falle eine directe Oxydation an.

Das **Hexylenbromür,** $C^6H^{12}Br^2$, erleidet, wie Otto Hecht[6]) angibt, bei der Oxydation mit Chromsäure die Oxydation an den mit

1) Berl. Ber. **11**, 1152.
2) Ann. Ch. Ph. **142**, 182.
3) Bull. soc. chim. **30**, 26. Berl. Ber. **11**, 1258.
4) Bull. soc. chim. **29**, 375. Berl. Ber. **11**, 513.
5) Berl. Ber. **11**, 1424.
6) Berl. Ber. **11**, 1423.

Digitized by Google

Brom verbundenen Kohlenstoffatomen, so dass Buttersäure und Essigsäure entstehen; das frei werdende Brom bildete dabei mit dem noch unzersetzten Bromür **Monobromhexylendibromür,** $C^6H^{11}Br^3$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstand unter Bildung von *HBr* Hexylenglycol, $C^6H^{12}(OH)^2$. Diese Umwandlung findet selbst beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) statt.

Heptylene aus Methylisamylcarbinol (s. pag. 141).

Octylen und **Octylenformiat** aus primärem Octylalkohol (s. p. 142).

Isodibutylen, C^8H^{16}, und **Isotributylen,** $C^{12}H^{24}$, erhielt Frl. Julia Lermontoff[1]) durch Einwirkung des tertiären Butyljodids auf Isobutylen bei Gegenwart von Kalk. Das Isodibutylen entsteht demnach durch directe Zusammenlagerung zweier Isobutylengruppen. Die Reaction geht bei 20stündigem Erhitzen auf 100° im verschlossenen Gefässe vor sich. Die Identität dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit den von Butlerow erhaltenen wurde durch Siedepunkt, Dichte und Oxydationsproducte mit Chromsäure bestätigt.

Den Siedepunkt des **Diamylens** gibt Wischnegradsky[2]) zu 154—156° an.

Die Polymerisirung des **Vinylbromids** hat nach Lwow[3]) vorzugsweise unter der Beleuchtung der brechbarsten Strahlen des Sonnenspectrums Statt. Das Vinylbromid siedet bei 15—16°; es polymerisirt sich leichter im flüssigen als im gasförmigen Zustande. Concentrirte Salpetersäure liefert ein festes, amorphes Nitrobromproduct, löslich in Alkohol.

Zur Darstellung von **Bromallyl** empfiehlt Henri Grosheintz[4]) nachstehendes Verfahren: In ein erwärmtes Gemisch von Bromkalium und Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, lässt man tropfenweise Allylalkohol fallen. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Product wird mit alkalischem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Ueber die successive Einwirkung der conc. H^2SO^4 und des Wassers auf **Acetylen** hat Simon Zeisel[5]) wiederholte Untersuchungen angestellt. Das Acetylen wurde in langsamem Strome durch ein Butlerow'sches Absorptionsrohr geleitet, in welches durch einen Hahntrichter conc. H^2SO^4 eintropfte. Die gesättigte Säure, die beim Stehen dunkel wurde, liefert beim Destilliren der wässrigen Lösung **Crotonaldehyd.** Durch weitere Versuche wurde aber dargethan, dass derselbe aus dem beigemengten Vinylbromür herrührte. Bei

1) Bull. soc. chim. **30**, 21. Berl. Ber. 11, 1255.
2) Compt. rend. **86**, 973.
3) Bull. soc. chim. **30**, 25. Berl. Ber. 11, 1258.
4) Bull. soc. chim. **30**, 98.
5) Ann. Ch. **191**, 366. Wien. Ber. II, **76**, 275.

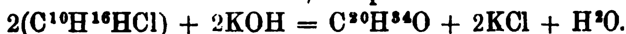
Digitized by Google

Anwendung von Acetylen, das mehrmals über erhitzten Natronkalk geleitet war, fand keine Bildung von Crotonaldehyd statt; noch ließ sich die von Berthelot[1]) behauptete Bildung von Vinylschwefelsäure, resp. Acetylenhydrat nachweisen. Die von Lagermark und Eltekoff[2]) angegebene Entstehung von Crotonaldehyd kommt demnach einer Verunreinigung zu, was auch der directe Versuch mit Vinylbromür bestätigte. Das Acetylen war aus Aethylenbromid, das in siedende, alkoholische Kalilauge eintropfte, bereitet worden. Vermuthlich bildet sich bei dem Vorgange Aethylendisulfosäure.

Monochloracetylen, C^2HCl, wurde von O. Wallach und O. Bischof[3]) durch Kochen des Barytsalzes der β-Bichloracrylsäure, $CCl^2{=}CHCO^2H$ mit Barytwasser erhalten. Die Isolirung des Gases gelang nicht, da es in reinem Zustande freiwillig explodirt unter Zerfall in Kohle und Salzsäure. Mit Wasserstoff gemischt, konnte es in Brom geleitet werden und wurde von demselben unter Bildung von Tetrabrommonochloräthan, C^2HClBr^4, absorbirt. Das Gas zeigt in seinem Verhalten die zu erwartende Uebereinstimmung mit Acetylen; es bildet sowohl mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, als mit ammoniakalischer Silberlösung stark explosible Niederschläge.

Bromacetylen, C^2HBr, siehe Oxydation der Halogenolefine p. 144.

Durch 6stündiges Erhitzen von **Valerylen** in zugeschmolzenen Röhren und in einer Atmosphäre von Kohlensäure gelang es G. Bouchardat[4]) einen bei 180° siedenden Kohlenwasserstoff von 0,843 spec. Gew. (bei 0°) zu erhalten, dessen Dampfdichte (4,82) und chemisches Verhalten zur Formel $C^{10}H^{16}$, der des Terpentinöls, führte. Mit Salzsäure erhält man eine flüssige Verbindung, $C^{10}H^{16}HCl$, die bei 115—120° übergeht, und einen zwischen 125—140° siedenden Körper, $C^{20}H^{16}(2HCl)$, der bei —14° noch nicht fest wird, während im Rückstand derselbe Körper in einer Modification ist, die durch Einwerfen einiger Krystalle von zweifach salzsaurem Citronenöl fest wird, aber noch unter 25° schmilzt; er scheint mit der bei 49° schmelzenden Salzsäure-Verbindung des Citronenöls in nächstem Zusammenhang zu stehen. Die beiden flüssigen Körper geben, bei 100° mit alkoholischem Kali behandelt, Terpinol:



$$2(C^{10}H^{16}HCl) + 2KOH = C^{20}H^{34}O + 2KCl + H^2O.$$

Demnach erscheint dieser Kohlenwasserstoff als ein eigenthümliches **Terpilen.** Nebenbei bildet sich ein Kohlenwasserstoff, der bei 240—250° übergeht und die Zusammensetzung des **Trivalerylens,** $C^{15}H^{24}$, hat.

Durch Oxydation des Valerylens $(CH^3)^2CH{-}C{\equiv}CH$ mit Chrom-

---

1) Bull. soc. chim. **27**, 540.
2) Berl. Ber. **10**, 637. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 161.
3) Berl. Ber. **11**, 751.
4) Compt. rend. **87**, 654.

säuregemisch erhielten Flawitzky und Kriloff[1]) Aceton, Essigsäure und Isomilchsäure. Schwefelsäure von 1,65 lieferte ein Aceton: $(CH^3)^2CH_CO_CH^3$.

Bei der Oxydation des bei 51° siedenden Valerylens mit Chromsäuregemisch erhielt Eltekoff[2]) Essigsäure und Propionsäure. Die Spaltung des Moleküls findet demnach in der Gegend der dreifachen Bindung statt.

Isopropylacetylen wurde von Flawitsky und Kriloff[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Amylenbibromid erhalten. Sie erhielten es als eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von 0,6854 spec. Gew. und vom Sdp. 28—29°; derselbe ist also 8° höher als der des Pseudopropyläthylens in Uebereinstimmung mit der Kopp'schen Regel, dass eine Verminderung von H^2 in dem Molekül den Siedepunkt um etwa 19° erhöht. Eltekoff gibt den Siedepunkt zu 35° an. Mit Silber- und Kupferlösung bildet der Körper explosible Verbindungen. Das Silbersalz schwimmt in Folge seiner schweren Benetzbarkeit auf Wasser. Die Oxydation mittelst Chromsäure liefert Isobuttersäure. Weitere Oxydation ergibt Aceton und Essigsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ein in Wasser lösliches Methylpseudopropylketon von der Formel $C^5H^{10}O$ und eine unlösliche Verbindung, das **Hydrat des Divalerylens**, $C^{10}H^{18}O$. Hieraus schliesst Fl., dass bei dieser Reaction zunächst Pseudopropylmethylketon gebildet wird, von dem je zwei Moleküle durch Aneinanderlagerung und Elimination von H^2O das Divalerylenhydrat ergeben.

Hexoylen, C^6H^{10}, wurde von Otto Hecht[4]) aus Mannit dargestellt, indem er das aus Mannit-Hexylen, nach seiner in einer frühern Arbeit mit J. Strauss[5]) beschriebenen Methode, erhaltene Monobromhexylen mit alkoholischem Kali behandelte. Nach 12stündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° ging das Monobromhexylen unter Abgabe von HBr in Hexoylen über. Es werden etwa $^2/_3$ des Bromürs zersetzt und durch fractionirte Destillation als eine bei 80—83° übergehende, gelbliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit erhalten. Das reine Hexoylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, unangenehmem Geruch und vom spec. Gew. 0,7494 bei 0° und 0,7377 bei 13°. Es siedet bei 80—83°; mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es ist optisch inactiv und gibt weder mit ammon. Silberlösung, noch mit Kupferlösung Niederschläge. Um über die Constitution des Hexoylens Auf-

1) Bull. soc. chim. **29**, 214.
2) Bull. soc. chim. **29**, 211.
3) Bull. soc. chim. **30**, 533. Berl. Ber. **11**, 1939.
4) Berl. Ber. **11**, 1050.
5) Ann. Ch. **172**, 62.

Digitized by Google

schluss zu erhalten, untersuchte O. H. die bei der Oxydation mit Chromsäure entstehenden Producte. Unter schwacher Kohlensäureentwicklung entstanden Essigsäure und Buttersäure, vielleicht auch Propionsäure, wenigstens ergab die Analyse der Silbersalze Zahlen, die ebensogut auf ein Gemenge der beiden erstern, als auf Silberpropionat deuten. Die beobachtete Entwicklung von CO^2 ist O. H. geneigt, auf eine sekundäre Zersetzung der Buttersäure zurückzuführen, da er bei einem Controlversuch beim Erwärmen von Buttersäure mit Chromsäuregemisch auf dem Wasserbade die Bildung von Essigsäure nachweisen konnte. Nimmt man demnach Essigsäure und Buttersäure als die einzigen Oxydationsprodukte an, so ergibt sich für das Hexoylen als wahrscheinliche Constitutionsformel: $CH^3_C{\equiv}C_CH^2_CH^2_CH^3$ und für das Mannit-Hexylen: $CH^3_CH{=}CH_CH^2_CH^2_CH^3$ statt $CH^2{=}CH_CH^2_CH^2_CH^2_CH^3$ [1]).

Hexoylendibromür, $C^6H^{10}Br^2$, bildet sich nach Otto Hecht[2]) beim Eintragen von 30 gr. Brom in 15 gr. abgekühltes Hexoylen. Es bildet eine optisch inactive Flüssigkeit von durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch und dem spec. Gew. 1,6977 bei 0° und 1,5543 bei 100° (auf Wasser von 0° bezogen). Bei —20° ist sie noch nicht fest und zersetzt sich schon bei 130° allmählich unter Entweichen von HBr. Durch Einwirkung von Brom, das in Schwefelkohlenstoff gelöst war, bei gewöhnlicher Temperatur, erhielt O. H.[3]) ein nicht ganz reines Produkt, das er als eine Mischung von **Hexoylentetrabromür,** $C^6H^{10}Br^4$, mit **Monobrom-Hexoylendibromür,** $C^6H^9BrBr^2$ betrachtet. Es ist eine unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit von 2,1625 spec. Gew. bei 0°. Bei —15° wird es zähe, beim Erhitzen beginnt bei 160° eine Zersetzung.

Zur Constitution des **Diallyl's** bemerkt Louis Henry[4]), dass die von W. Sorokin[5]) bei der Oxydation des Diallyl's mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltene Essigsäure nur dem als secundäres Product auftretenden bisecundären Glycol, resp. Hexylenoxyd, $C^6H^{12}O$, ihre Entstehung verdankt. Bei der Oxydation mit HNO^3 konnte H. keine Bildung von $C^2H^4O^2$ beobachten. Es kann mithin diese geringe Bildung von Essigsäure nicht als schlagender Grund gegen die seitherige Schreibweise angesehen werden. Vielmehr ist die Formel des Diallyl's mit höchster Wahrscheinlichkeit zu schreiben: $CH^2{=}CH_CH^2_CH^2_CH{=}CH^2$. Den Einwurf, den Tollens dagegen erhebt, dass theoretisch der Siedepunkt 69—71° statt 59—60° betragen müsste, glaubt H. durch die zahlreichen Un-

1) Ann. Ch. **172,** 62.
2) Berl. Ber. **11,** 1054.
3) Berl. Ber. **11,** 1055.
4) Bull. soc. chim. **30,** 50.
5) s. unten.

Digitized by Google

regelmässigkeiten, die man in Bezug auf diesen Punkt kennt, hinreichend entkräftet. Bezüglich der ferner angeknüpften Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung. Durch Oxydation des **Diallyl's** mit Chromsäure, nicht aber mit Salpetersäure, erhielt W. Sorokin[1]), ausser CO^2, Essigsäure; Vf. unternahm weitere Versuche zur Aufklärung dieser Reaction.

Bei der Einwirkung von PCl^5 auf Mono-Allylaceton bildet sich nach L. Henry[2]) ein Gemisch von Allyl-Methylbichloracetol, $C^3H^5_CH^2_CCl^2_CH^3$, und von Monochlordiallyl, $C^3H^5_C^3H^4Cl$, aus ersterem durch Austritt von HCl entstehend. Das **Allylmethylbichloracetol** ist eine schwere farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 150° unter theilweiser Zersetzung siedet. Das **Monochlordiallyl,** C^6H^9Cl, das etwa $^4/_5$ des Reactionsproduktes ausmacht, ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, von stechendem Geruch und Geschmack, löslich in Alkohol und Aether. Sie siedet bei 120° ohne Zersetzung; ihr spec. Gew. bei 18,2° ist 0,9197, die Dampfdichte 4,15 (theor. 4,02). Mit Brom bildet sie ein Tetrabromid, $C^6H^9ClBr^4$.

Aus Allyldimethylcarbinol erhielten A. Saytzeff, W. Nikolsky und P. Saytzeff[3]) durch Einwirkung schwacher Schwefelsäure die **Kohlenwasserstoffe** C^6H^{10} und $C^{12}H^{20}$, aus Allyldipropylcarbinol dagegen nur $C^{10}H^{18}$. Den Kohlenwasserstoff $C^{12}H^{20}$ hält A. S. in naher Beziehung zu den Terpenen stehend; er erläutert die muthmassliche Structur beider durch Formeln.

Einen ungesättigten, sechswerthigen Kohlenwasserstoff, das **Diallylen,** C^6H^8, erhielt L. Henry[4]) durch Einwirkung von alkoholischem Aetzkali auf Monochlorallyl unter erhöhtem Druck und Erwärmen auf etwa 100°. Auf Zusatz von angesäuertem Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich eine oben schwimmende Flüssigkeitsschicht ab, die mit Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet, durch wiederholte Destillation gereinigt wird. Das Diallylen ist eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem, eigenthümlichen, an Acetylen erinnerndem Geruch. Es löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleum. Das spec. Gew. bei 18,2° ist 0,8579. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 70°, die Dampfdichte wurde zu 2,79 gefunden (ber. 2,76). Mit Brom bildet das Diallylen ein Tetrabromid, $C^6H^8Br^4$, und ein Hexabromid, $C^6H^8Br^6$; dicke, klebrige Flüssigkeiten. Aus ammoni-

1) Bull. soc. chim. 30, 24; Berl. Ber. 11, 1257; 2153.
2) Compt. rend. 87, 171; Ann. Soc. scient. de Brux. 1878 (Sep.-Abdr.)
3) Berl. Ber. 11, 2152.
4) Compt. rend. 87, 171; Ann. Soc. scient. de Brux, 1878; Recherches sur les Dérivés Glycériques: Le Diallylène, C^6H^8. (Sep.-Abdr.)

Digitized by Google

akalischer Kupferlösung fällt das Diallylen, entsprechend den Acetylen-Verbindungen, einen zeisiggelben Niederschlag von der Zusammensetzung $C^6H^7Cu + H^2O$. Aus alkoholischer Silberlösung wird $C^6H^7Ag + C^2H^5(OH)$, aus wässriger $C^6H^7Ag + H^2O$ gefällt. Quecksilbernitrat wird schwarz, Quecksilberchlorid weiss gefällt. L. H. glaubt, dass sein Diallylen aus zwei Isomeren besteht, denen er die Formeln (a) $C^3H^5_CH^2_C{\equiv}CH$; (b) $C^3H^5_C{\equiv}C_CH^3$ gibt. Die Existenz der Verbindung (a) nimmt er als zweifellos an.

Wasserstoffärmere Alkohole.

Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf einige Halogen-Sauerstoff-Derivate der Fettreihe hat Oneill F. Kelly[1]) Untersuchungen angestellt. 55 gr. Chlorkohlensäureäther wurden mit 54 gr. **Dibromallylalkohol** und 2,4 Kilo 1⁰/₀igem Natriumamalgam am Rückflusskühler erwärmt. Es entwich ein Gemenge von CO und CO^2, letztere namentlich gegen Ende vorwiegend. Der Inhalt des Kolbens lieferte beim Behandeln mit wenig Wasser eine auf der Salzlösung schwimmende, zwischen 100 und 160° übergehende, ätherische Flüssigkeit. Dieselbe hatte nach der Rectification den Siedepunkt 125—130° und erwies sich als Kohlensäureäther $CO(OC^2H^5)^2$. In dem vorgelegten Brom fand sich ein bei 140—142° siedendes Produkt, das Propylendibromid. Die Bildung des Propylens erklärt sich durch die Einwirkung des entstehenden Kohlenoxyd's auf Allylalkohol. Die unter den nämlichen Bedingungen eingeleitete Einwirkung von 54 gr. Chlorkohlensäureäther auf 32 gr. Dichlorhydrin (Sdp. 172—174°) und Natriumamalgam lieferte vorwiegend Kohlenoxyd, nebst beträchtlichen Mengen von Salzsäure. Im Kolben findet sich nach Beendigung der Reaction neben Kohlensäureäther eine zwischen 225 und 230° siedende, farblose, bitter und unerträglich penetrant schmeckende Flüssigkeit. Sie ist löslich in Alkohol und Aether, reagirt neutral und liefert bei der Lieben'schen Reaction Jodoform. Ihre Analyse führte zu der Formel $C^6H^{10}Cl^2O^3$. In der Bromflasche hatten sich kleine Mengen von Aethylenbromid gebildet. Der gechlorte Körper lieferte beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge Glycerin. Da das Dichlorhydrin durch Behandeln mit Natrium in Allylalkohol übergeht, so ist es überraschend, dass die Reaction nicht wie beim Dibrom-Allylalkohol verläuft. Es findet offenbar eine directe Addition der zusammengebrachten Körper ohne Mitwirkung des Natriums statt. Der Versuch des directen Beweises mittelst Zusammensetzung aus den beiden Componenten in dem be-

1) Bull. soc. chim. 30, 488; Berl. Ber. 11, 1697 (Ausz.) 2220.

Digitized by Google

rechneten Verhältniss war vorläufig ergebnisslos, da bei den eingehaltenen Bedingungen die Zersetzungstemperatur offenbar sehr nahe an der Bildungstemperatur lag. Die beobachtete Entwicklung von CO^2 und C^2H^4 neben HCl lassen auf eine weitere Zersetzung schliessen. Die Einwirkung von 46 gr. Epichlorhydrin auf 54 gr. Chlorkohlensäureäther und 2,6 Kilo Natriumamalgam lieferte, bei einer Entwicklung von CO und CO^2, eine nach der Rectification bei 145—150° siedende Flüssigkeit, von bitterm, stechendem Geschmack, unlöslich in Wasser und vom spec. Gew. 0,9931 bei 21,5°. Die Analyse ergab die Formel $C^6H^{10}O^3$. Bei der Zersetzung mit wässrigem Kali lieferte der Körper Aethyl- und Allylalkohol.

Die oben erwähnten Reactionen sprechen aber ebenso für die Auffassung des Körpers als eines Aethylallylkohlensäure-Aethers.

Vinyläthyläther, $CH^2{=}CH{-}O{-}C^2H^5$, erhält man nach Joh. Wislicenus[1]) durch Einwirkung von etwa 1 At. geschmolzenem Natrium auf 1 Mol. Monochloracetal bei 130—140°. In der durch Eis gekühlten Vorlage verdichtet sich eine leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Haupttheil bei 35,5—36° übergeht. Dieser Vinyläther siedet bei 35,5°; er hat bei 14,5° ein spec. Gew. von 0,7625 gegen Wasser von 17,5°; er stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von eigenthümlichem Geruch und mit stark leuchtender Flamme brennbar. Der Aether addirt sich sehr leicht; beim Einleiten von reinem Chlor tritt sogar Entflammung ein. Durch gemässigte Einwirkung von Chlor bildet sich **Dichloräther,** $C^4H^8Cl^2O$, der sich durch Natrium in absolutem Alkohol in Chloracetal überführen lässt. Durch Einwirkung von Brom, passend mit CS^2 verdünnt, auf den Vinyläther erhielt G. Harrow **Dibromäther:** $CH^2Br{-}CHBr{-}O{-}C^2H^5$. Durch Einwirkung von Natriumäthylat erhielt er daraus Bromacetal vom Sdp. 170—171° und offenbar identisch mit dem von Pinner direct aus Acetal und Brom erhaltenen (Sdp. 170°).

Jod bildet mit Vinyläthyläther keinen Dijodäther, sondern ein Gemenge von Polymeren des Aethers, die theilweise mit Sauerstoff verbunden sind, der beim Kochen des jodirten Produkts mit Alkalilösung hinzutritt. Dabei polymerisirt ein Jodmolekül viele hundert Aethermoleküle. Mässig verdünnte Schwefelsäure (1:3—4) führt den Vinyläthyläther in Aldehyd und Monäthylsulfat, resp. Aethylalkohol über. Die bei dieser Reaction in grösserer Menge auftretenden Nebenprodukte sind Aethenyltriäthylat, Chlornatrium und Natriumäthylat, deren Auftreten und relative Mengen den Verlauf der Reaction klarstellen, was Verf. ausführlicher bespricht. —

1) Ann. Ch. 192, 106.

Digitized by Google

Diäthylallylcarbinol, $(C^2H^5)^2(C^3H^5)C(OH)$, erhielten A. Saytzeff und Schirokoff[1]) aus Diäthylketon, C^3H^5J und Zn. Der Alkohol addirt Brom und gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Diäthylketon, CO^2, Essigsäure und Propionsäure.

Durch Einwirkung von Allyljodid und Zink auf Dipropylketon (Butyron) gelang es Paul und Alexander Saytzeff[2]) das **Allyldipropylcarbinol** $(C^3H^7)^2(C^3H^5)C(OH)$ als farblose, bei 192° (7,69 Mm. bei 0°) siedende Flüssigkeit zu erhalten. Dieselbe schwimmt auf Wasser; ihr spec. Gew. bei 0° ist 0,8602, bei 24° = 0,8427; der Ausdehn.-Coeff. = 0,00086. Essigsäureanhydrid liefert einen Essigäther von schwachem, angenehmen Geruch, der bei 210° siedet (751 Mm. bei 0°). Sein spec. Gew. ist bei 0° = 0,8903, der Ausd.-Coeff. = 0,00092. Das Carbinol verbindet sich mit 2 Atomen Brom zu einer schwarzbraunen Substanz; die Oxydation liefert, neben Butyron, Buttersäure und Propionsäure, noch eine nicht flüchtige, nicht näher untersuchte Säure.

Diallylpropylcarbinol erhielten Paul und Alexander Saytzeff[3]) durch Zusammenbringen von normalbuttersaurem Aethyl, Jodallyl und granulirtem Zn. Farblose Flüssigkeit, die bei 194° (756,7 Mm.) siedet und sauer, terpentinähnlich riecht. Spec. Gew. bei 0° = 0,8707, Ausd.-Coeff. = 0,0089. Gibt mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Chromsäuregemisch bildet CO^2, Buttersäure, Essigsäure und zwei andere, noch nicht untersuchte Säuren.

L. Henry hat in einer grösseren Abhandlung[4]) die Resultate seiner Untersuchungen über den Propargylalkohol und dessen Derivate mitgetheilt.

Mehrsäurige Alkohole.

Eine Anzahl **mehrwerthiger Alkohole** besitzt nach Klein[5]) die Eigenschaft, mit **Borsäure** starke zusammengesetzte Säuren zu bilden. Bei Gegenwart eines sauren borsauren Alkali- oder Erdalkalisalzes entzieht der Alkohol, wenn er in grossem Ueberschuss anwesend ist, dem Biborat einen Theil seiner Borsäure, und die neu gebildete Säure bildet mit der Base des Biborats ein Salz. Wasser zersetzt diese Verbindungen. Es verhalten sich auf diese Weise Glycerin, Erythrit, Dextrose, Levulose, α und β_Galactose; dagegen geben diese Reaction nicht: Quercit und die Polyglycoside.

---

1) Berl. Ber. **11**, 2153.
2) Bull. soc. chim. **89**, 537; Berl. Ber. **11**, 1939.
3) Berl. Ber. **11**, 1259; Ann. Ch. **198**, 362.
4) Annales de la Soc. scient. d. Bruxelles (1878); Recherches sur les derivées glyceriques.
5) Compt. rend. **86**, 826.

Digitized by Google

E. Erlenmeyer[1]) hat die verschiedenen Methoden zur Darstellung des **Monacetin's** und **Glycol's** nach Atkinson[2]), Demole[3]), Zeller und Hüfner[4]) mehrfach geprüft. Er theilt die Einzelheiten der übrigens noch nicht abgeschlossenen Versuche mit und kommt zu dem Schlusse, dass die Umstände, unter denen die höchste Ausbeute an Glycol erzielt wird, noch nicht endgültig festgestellt sind. Er hat übrigens als eine weitere Verlustquelle des Zeller-Hüfner'schen Verfahrens die Bildung eines Kaliumäthenalkoholates (vielleicht CH^2OKCH^2OH) beobachtet.

Bei der Darstellung von **Glycol** aus Aethylenbromid und Potaschelösung nach Zeller und Hüfner findet, wie St. Stempnewsky[5]) fand, eine theilweise Dissociation der Potasche in CO^2 und KOH statt, welches sich dann mit Aethylenbromid in KBr und C^2H^3Br umsetzt, woraus sich der Verlust bei dem Zeller-Hüfner-schen Verfahren erklärt. Der Controlversuch mit KOH lieferte in der That keine Spur Glycol. Mit Soda erhielt Verf., entgegen der Angabe von Z.-H., ebenfalls Glycol, freilich nur 35 % der theor. Ausbeute statt 53 %, wie bei Anwendung von Pottasche. Ueberdies ist das Glycol stärker gefärbt. Bariumcarbonat lieferte ein negatives Resultat.

Als Nachtrag zu einer früheren Mittheilung über Polymerisirung von **Aethylenoxyd** theilt Ad. Wurtz[6]) mit, dass nach inzwischen angestellten Versuchen der Zusatz einer sehr kleinen Menge frisch geschmolzenen Aetzkalis oder noch besser geschmolzenen Chlorzinks genügt, um grössere Quantitäten Aethylenoxyd in einigen Stunden in feste Polymere überzuführen. Geschmolzenes Chlorcalcium, Salzsäure oder Aethylenchlorhydrin erwiesen sich dagegen unwirksam.

Aethylencyanhydrin, C^3H^5NO, erhält man nach E. Erlenmeyer[7]) vortheilhaft durch mehrtägiges Erhitzen von Aethylenoxyd mit dem berechneten Gewicht absoluter Blausäure im Rohre auf 50 bis 60°, bis das sich um etwa $^1/_5$ vermindernde Volum constant bleibt. Es ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem, süsslichem Geruch; das spec. Gew. bei 0° ist 1,0588. Bei —15° wird es dickflüssig; mit Wasser und Alkohol mischt es sich in jedem Verhältniss, Aether löst 2,3 % seines Volums. Der Siedepunkt liegt unter 723,5 Mm. Druck etwa bei 220—222°.

Aethylendiäthylsulfon, $C^2H^4(SO^2)^2(C^2H^5)^2$, erhielt E. O. Beckmann[8]) durch Schütteln des entspr. Sulfids mit $KMnO^4$ in harten, kurzen, farblosen Nadeln, die bei 136,5° schmelzen und bei

1) Ann. Ch. 192, 240.
2) Ann. Ch. Ph. 109, 232.
3) Ann. Ch. 177, 47. Berl. Ber. 9, 636.
4) J. pr. Ch. [2] 11, 229.
5) Ann. Ch. 192, 240.
6) Compt. rend. 86, 1176.
7) Ann. Ch. 191, 270.
8) J. pr. Ch. 17, 469.

Digitized by Google

höherer Temperatur unzersetzt sieden. Wasser und Alkohol lösen in der Wärme leicht; Salpetersäure bildet, wie mit den übrigen Sulfonen, eine Verbindung.

Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Glycol erhielt Georg Reinhard [1]) **Glycolschwefelsäurechlorid,** $(OH)_C^2H^4_(OSO^2Cl)$, als schweres, farbloses Oel, das mit Wasser in Glycol, Schwefelsäure und Salzsäure zerfiel. Kaliumcarbonat gab ein äusserst hygroscopisches Salz, $(OH)C^2H^4(OSO^2OK)$.

Propylenglycol siedet nach einer Angabe von Flavitzky [2]) bei 185,3° und nicht bei 188—189°, wie Wurtz angibt; mit Chromsäure liefert es ausschliesslich Essigsäure. Gegenüber den Angaben von Eltekoff fand Flavitzky [3]) ferner, dass die Einwirkung von angesäuertem Wasser oder von Chlorzink auf Propylenglycol reinen Propionaldehyd liefert und nicht, wie E. behauptet, ein Gemenge dieses Körpers mit Aceton. Linnemann's neuere Untersuchungen hierüber ergaben das nämliche Resultat, wie die Fl.'s.

Propylenglycol erhält man nach Hanriot [4]) sehr vortheilhaft aus dem Acetobromhydrin. Dasselbe wird dargestellt durch Einwirkung von Acetylbromid auf Glycerin. Bei 10^{cm} Quecksilberdruck destillirt das Reactionsproduct fast vollständig bei 175° über, wodurch die Verunreinigungen des Rohproducts entfernt werden. Die Behandlung mit Zink-Kupfer (n. Gladstone) erfordert etwa 24 Stunden, worauf das Zink durch kohlensaures Kalium in der Wärme gefällt wird. Durch Erschöpfen mit Alkohol gewinnt man das Propylenglycolacetat, das in alkoholischer Lösung durch KOH verseift bei 180° übergehendes Propylenglycol liefert.

Durch Oxydation des **Amylglycols,** $OH_CH(CH^3)_C(CH^3)^2_OH$, erhielt Flavitzky [5]) Aceton und Essigsäure. Durch Einwirkung von P^2O^5 erhält man eine Verbindung: $[(CH^3)^2CH]CO_CH^3$. Das bei 185—190° siedende **Amylenglycol** gab ihm bei der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch Essigsäure und Propionsäure und gibt Fl. demnach dem Glycol die Structur: $CH^3_CH^2_(CHOH)^2_CH^3$, Methyläthylglycol. **Pinakon** gibt mit demselben Oyxdationsgemisch Essigsäure und Aceton [6]).

Durch Einwirkung von Hexylenbromür (Tetramethyläthylenbromür) auf Silberacetat und Verseifung des Aethers mit BaO erhielt Pavloff [7]) das Hydrat des aus Aceton erhaltenen **Pinakons** (Schmp.

---

1) J. pr. Ch. **17,** 342.
2) Bull. soc. chim. **30,** 22. Berl. Ber. **11,** 1256.
3) Bull. soc. chim. **29,** 585. Berl. Ber. **11,** 1940.
4) Compt. rend. **86,** 1139; Bull. soc. chim. **29,** 399.
5) Bull. soc. chim. **29,** 214.
6) Berl. Ber. **11,** 679. Bull. soc. chim. **29,** 376.
7) Bull. soc. chim. **29,** 375. Berl. Ber. **11,** 514.

Digitized by Google

46,3°), und gibt daher diesem Pinakon die Structur eines Tetramethyläthylenglycols.

Durch Erwärmen von **Tetramethyläthylenglycol** (synthethisches **Pinakon**) erhielt Pavloff[1]) ferner Pinakolin, das durch Oxydation Trimethylessigsäure lieferte. Die chemische Structur des Pinakons erachtet er somit als klargelegt.

Zur Darstellung des **Hexylenglycols** folgten Otto Hecht und Joseph Munier[2]) dem von Zeller und Hüfner angegebenen Verfahren, das sie jedoch etwas modificirten. 20 gr. Hexylenbromür wurden mit 11,5 gr. Kaliumcarbonat und 140 gr. Wasser, unter zeitweisem Zusatz von einigen Cc. sehr verdünnter Kalilauge, am Rückflusskühler gekocht. Nach 36 Stunden wurde mit Pottasche gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Ausbeute: 2,5 gr. reines, bei 207° siedendes Glycol. Hexylenglycol gab mit Chromsäuregemisch gekocht Essigsäure und Buttersäure.

Unter den Producten der Einwirkung schmelzenden Kali's auf **Glycerin** fand Erwin Herter[3]) ausser Essigsäure und Ameisensäure noch eine andere flüchtige Säure, die er zwar nach dem Geruch als Buttersäure bezeichnet, jedoch noch keine genauere Bestimmung derselben machen konnte. Ferner fand er im Destillations-Rückstande Gährungsmilchsäure, wie er durch die Analyse des Zink- und des Calciumsalzes bestätigte.

Als neue Reaction auf Glycerin schlagen A. Semer und A. J. Lowe[4]) vor, in die zu untersuchende, mit Natronlauge schwach alkalisch gemachte Flüssigkeit eine an Platindraht befindliche Boraxperle zu tauchen und einige Minuten darin verweilen zu lassen. Dieselbe zeigt dann in der Flamme die grüne Borsäurefärbung. In Wasser, Bier, Wein und Milch lässt sich auf diese Weise noch ein Procent Glycerin entdecken.

Der Stickstoffgehalt des **Nitroglycerins** wird nach E. Ador und A. Sauer[5]) nur nach der Dumas'schen Methode durch Verbrennen mit Kupferoxyd richtig gefunden (ca. 18,5 %), während die auf dem Kochen mit Kalilauge beruhenden Methoden stets in Folge von Ammoniakbildung zu wenig (12—14 %) ergaben.

Auch F. Hess und J. Schwab[6]) sind der Ansicht, dass die Dumas'sche Methode den Vorzug verdient, da das indirecte Verfahren der Denitrirung durch Kochen mit Aetzalkalien leicht Verluste, namentlich durch Entwicklung von H^2 und Bildung von NH^3, zur Folge habe. Sie fanden hiebei, dass nicht alle Sprengöle das

---

1) Bull. soc. chim. **30**, 26. Berl. Ber. **11**, 1258.
2) Berl. Ber. **11**, 1154.
3) Berl. Ber. **11**, 1167.
4) Ch. Soc. J. 1878, 438.
5) Z. anal. Ch. **17**, 153. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 169.
6) Berl. Ber. **11**, 192.

Digitized by Google

reine Sprengöl darstellen. Der N-Gehalt schwankte zwischen 16,13 und 16,65 % [1]).

Ed. Donath [2]) wendet das Verhalten alkalischer Glycerinlösungen gegen verschiedene Metalloxyde theils zur Trennung dieser von einander, theils zur Nachweisung einiger neben andern an. Glycerinnatronlösung löst hauptsächlich die höheren Oxydationsstufen der Metalle, während es die Oxydule ungelöst lässt. So werden $Ni(OH)^2$ und $Co(OH)^2$ nicht gelöst, dagegen NiO^2H und CoO^2H leicht gelöst. Eine Glycerinnatronlösung wirkt ferner reducirend und so wird z. B. beim Erwärmen der Lösungen von NiO^2H oder CoO^2H in Glycerinnatron, rasch $Ni(OH)^2$, langsamer $Co(OH)^2$ gefällt. Wendet man statt Glycerinnatron eine mit Salmiak und Ammoniak vermischte Glycerinlösung an und digerirt damit durch NaClO gefälltes NiO^2H und CoO^2H, so löst sich ersteres rasch zu blauer Flüssigkeit auf, während CoO^2H nur langsam in Lösung geht. Kupfer- und Cadmiumhydroxyd unterscheiden sich deutlich gegenüber Glycerinnatronlösung. Ersteres wird leicht, Letzteres gar nicht gelöst. Die Fällung der Thonerde und des Chromoxyds wird durch Glycerinammon nicht beeinträchtigt. Aus einer mit Glycerin versetzten Chromoxydnatronlösung fällt beim Sieden kein Chrom. Glycerinnatron löst Thonerde und Eisenoxyd und andere Metalloxyde leichter auf als alkalische Weinsäurelösung.

Prud'homme [3]) berichtet über Reduction des Indigblaus durch eine mit Alkalicarbonat und Zinnoxydul versetzte Glycerinlösung.

Ein Isomer des **Monochlorhydrins** erhielt Hanriot [4]) als Nebenproduct der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin. Er fractionirte, mit Hülfe eines dreifach durchbohrten Hahnes, die im luftverdünnten Raume zwischen 145 und 160° übergehenden Antheile im Vacuum und erhielt bei 1cm Quecksilberdruck eine bei 146° übergehende Flüssigkeit, während das gewöhnliche Chlorhydrin bei 139° überging. Der neue Körper hatte die Zusammensetzung des Monochlorhydrins und ist wohl identisch mit dem von Henry aus unterchloriger Säure und Allylalkohol erhaltenen und hat die Structur: $CH^2OH_CHCl_CH^2OH$.

Krystallbeschreibung des **Quercit's** und **Inosit's** siehe J. Lewis [5]).

Erhitzt man Aetzkali mit **Quercit** auf 200—250°, so erhält man nach L. Prunier [6]) neben Chinon eine beträchtliche Menge Pyrogallussäure. Neutralisirt man die Flüssigkeit durch Salzsäure oder

1) Wien. Ber. 75, **2**, 702. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 168.
2) Dingl. pol. J. **229**, 542.
3) Dingl. pol. J. **229**, 546; aus Bull. d. Mühlhouse 1877, 585.
4) Compt. rend. **86**, 1139; Bull. soc. chim. **29**, 397; J. pr. Ch. **18**, 207.
5) Phil. Mag. [5] **5**, 159 (s. auch pag. 120 d. Bds.).
6) Compt. rend. **86**, 1460.

Digitized by Google

sigsäure und zieht mit Aether aus, so erhält man Oxalsäure und, namentlich wenn die Temperatur unter 240° gehalten wurde, Malonsäure. Als weitere Producte der Zersetzung treten ferner noch Ameisensäure und Essigsäure auf. Alle diese sauren Producte entstehen offenbar durch gänzlichen Zerfall des Kohlenstoffkernes C^6.

Auch über die Einwirkung starker Salzsäure auf **Quercit** hat L. Prunier [1]) Versuche angestellt. Wenn man Quercit in zugeschmolzenen Röhren mit 20—25 Thln. starker Salzsäure einige Tage lang im Wasserbade erhitzt und die von dem unveränderten Quercit getrennte Mutterlauge mit Aether erschöpft, so erhält man eine kleine Quantität (höchstens 10 % des angewandten Quercits) eines weissen, körnig krystallinischen Körpers von der Formel $C^6H^{10}(HCl)O^4$. Er ist löslich in Aether und Alkohol und schmilzt bei 198—200°. Verdampft man die Mutterlauge nunmehr zur Trockne, so erhält man einen in kaltem Alkohol löslichen, klebrigen Körper, das salzsaure **Quercitan**, $C^6H^8(HCl)O^3$. Erhitzt man dagegen 15 Stunden lang auf 115°, so erhält man eine in langen, flachen Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 155° schmilzt und die Zusammensetzung des dreifach salzsauren Quercits zeigt: $C^6H^6(HCl)^3O^2$. Lässt man auf diese Verbindung abermals Salzsäure einwirken, so erhält man einen hellgelben, in langen, dünnen Nadeln krystallisirenden und bei 102° schmelzenden Körper, das fünffach salzsaure Quercitan: $C^6H^2(HCl)^5$. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die empirische Formel $C^6H^7Cl^5$ ist, wie L. Pr. bemerkt, die des Benzolhexachlorids, $C^6H^6Cl^6$, in dem ein Cl durch H ersetzt ist. Die Flüssigkeiten, aus denen diese letzteren Körper durch Aether entfernt sind, geben beim Verdampfen eine in Alkohol lösliche, zerfliessliche Verbindung, das **Quercitan,** $C^6H^{10}O^4$.

Der **Quercit** ist nach den Untersuchungen von F. W. Homann [2]) ein fünfsäuriger Alkohol. Durch Erhitzen von Quercit mit wechselnden Mengen Essigsäureanhydrid gelang es ihm, drei Quercitacetate darzustellen. **Quercitpentacetat,** $C^6H^7(OC^2H^3O)^5$, bildet sich beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 100—120°. Es wurde als ein fast farbloser, durchsichtiger Firniss erhalten, der in absolutem Alkohol vollkommen löslich ist. **Quercittetracetat,** $C^6H^7(OC^2H^3O)^4OH$, entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Quercit mit der 2—3fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade, bis die Lösung erfolgt ist. Es gleicht dem Pentacetat in seinen äusseren Eigenschaften vollkommen. **Quercittriacetat,** $C^6H^7(OC^2H^3O)^3(OH)^3$, wird erhalten, wenn 1,6 Th. Quer-

1) Compt. rend. **86**, 338; Bull. soc. chim. **29**, 312. 2) Ann. Ch. **190**, 282.

Digitized by Google

cit mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid, das mit 10—12 Thln. Eisessig verdünnt ist, etwa 10 Stunden auf 170° erwärmt werden. Es stellt eine zerreibliche, an der Luft schnell zusammenbackende Masse dar. Die höchste zu erwartende **Nitroverbindung** wurde erhalten durch Eintragen von 1 Thl. fein gepulvertem Quercit in ein Gemisch von 4 Thln. Salpetersäure und 10 Thln. H^2SO^4. Durch Eingiessen in Wasser wurde die Nitroverbindung abgeschieden und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser als ein vollständig durchsichtiges, fast farbloses Harz erhalten, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist und beim Erhitzen explodirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes führte zu der Formel $C^6H^7(-NO^3)^5$. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Quercit erhielt Verf. im Wesentlichen den Pentacetylester $C^6H^7(OC^2H^3O)^5$. Höchst concentrirte Salzsäure wirkte selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° nicht ein.

D. Klein [1]) hat verschidene **Bor-Mannitverbindungen** dargestellt. So erhielt er einen stark rechtsdrehenden Körper, $BaO \cdot CaO \cdot 2B^2O^3 \cdot 2C^6H^{12}O^5 \cdot 2C^6H^{14}O^6$. Ferner erhielt er durch Sättigen einer Lösung von Borsäure und Mannit mit Bariumcarbonat einen Borsäure-Mannitäther in Verbindung mit Bariumoxyd, $2C^6H^{12}O^5 \cdot 2B^2O^3 \cdot BaO$. Beim Vermischen von Borax- und Mannitlösungen tritt stark saure Reaction ein, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet. Organische Säuren bilden sich hiebei nicht (!? siehe unten.). Man erhält dabei, wie Kl. [2]) später mittheilt, je nach den angewandten Gewichtsmengen verschieden reagirende Producte. Weniger als $^1/_2$ Aeq. Borax auf 1 Aeq. Mannit liefert eine stark saure Lösung, während mehr als $^1/_2$, aber weniger als 1 Aeq. Borax auf 1 Aeq. Mannit eine neutrale bis basische, 1 Aeq. Borax oder mehr auf 1 Mannit dagegen eine stark alkalische Lösung liefert. Die saure Lösung vermag die Carbonate von Kalk und Baryt zu lösen. Das Barytsalz, das auch durch Digestion von Bariumbiborat mit Mannitlösung erhalten wird, ist nach der Formel $2C^6H^{12}O^5 \cdot 2B^2O^3 \cdot BaO$ zusammengesetzt. Auch durch Einwirkung von Mannit auf Borsäure lässt sich die Säure erhalten. Ueber das opt. Verhalten dieser Verbindungen siehe die Abh.

Das **Cyclamin**, ein von J. de Luca dargestelltes Glucosid, geht, wie dieser fand [3]), beim längeren Stehen in coagulirtem Zustande oder in wässriger Lösung in Glycose und Mannit über. Durch successive Behandlung mit kaltem und kochendem Alkohol können die beiden Umsetzungsproducte getrennt werden. Steht die Lösung sehr lange, so kann sich die Glycose durch Gährung wieder zersetzen, so dass dann nur Mannit gefunden wird.

---

1) Compt. rend. **86**, 826; Bull. soc. chim. **29**, 357.

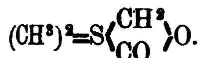
2) Bull. soc. chim. **29**, 193, 198.

3) Compt. rend. **87**, 297.

Digitized by Google

Anhang.

Als „**Thetin**" (Thetine) bezeichnen Crum Brown und E. A. Letts [1]) eine Verbindung, die dem Betain entsprechend zusammengesetzt ist, aber an Stelle von Stickstoff Schwefel enthält, was der Name andeuten soll. Die Constitution der freien Base ist demnach:



$(CH^3)^2{=}S\langle{CH^2 \atop CO}\rangle O$.

Bromwasserstoffsaures Dimethylthetin, $(CH^3)^2SCOOHCH^2Br$, aus Methylsulfid und Bromessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, scheidet sich fest, in Gestalt weisser Nadeln ab. Man erhält die Verbindung nach dem Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol als eine sehr zerfliessliche Substanz, die in durchsichtigen, rectangulären Platten krystallisirt; sie ist löslich in Alkohol und namentlich in Methylsulfid, unlöslich in Aether. Nascirender Wasserstoff zersetzt in Methylsulfid, HBr und Essigsäure. Das bromwasserstoffsaure Thetin bildet Verbindungen mit Metallen, z. B. Platin, Blei $(C^4H^8SO^2 \cdot 2PbBr^2)$, von denen einige beschrieben werden. **Dimethylthetin**, $C^4H^{10}SO^3$, aus der HBr-Verbindung mit Silber oder aus dem Sulfat mit Barythydrat. Es ist ein farbloser, hygroscopischer Körper, bildet grosse Krystalle; schwache Basis, die weder CO^2 noch CNH zu binden vermag. Im Vacuum über Schwefelsäure geht sie in die wasserfreie Base über. Ihre Salze werden meist durch doppelte Zersetzung mit den entsprechenden Ag- oder Ba-Salzen erhalten. Durch Zersetzung des Thetinsulfates mit Chlorbarium erhielten Cr. Br. u. E. A. Letts das **chlorwasserstoffsaure Thetin**, $C^4H^9SO^2Cl$, als farblose, krystallinische Substanz von saurer Reaction und angenehm saurem Geschmack. Sie ist zerfliesslich, in Alkohol bedeutend weniger löslich. Die Platinverbindung hat die Zusammensetzung $2(C^4H^9SO^2Cl)+PtCl^4+2H^2O$. Das jodwasserstoffsaure Thetin, $(C^4H^8SO^2)^2JH$, wurde noch nicht rein erhalten, es scheint diese Zusammensetzung zu haben. Bei der Zersetzung dieses Salzes wird Jod frei und es bilden sich schön krystallisirende, metallglänzende Polyjodide. Aus dem HBr-Thetin und Ag^2SO^4 erhält man **Dimethylthetinsulfat**, $(C^4H^9SO^2)^2SO^4$, als farblose, nicht zerfliessliche Krystallmasse, die in Weingeist nur sehr wenig löslich ist. Entsprechend erhält man das **Dimethylthetinnitrat**, $(C^4H^9SO^2)NO^3$; es bildet grosse, farblose Krystalle, die sich beim Erhitzen auf 100° oder beim Kochen der wässrigen Lösung unter Abgabe rother Dämpfe zersetzen.

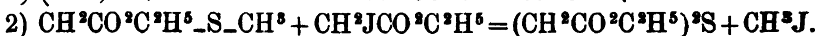
---

1) Transact. of Roy. Soc. Edinb. 28; Sep.Abdr.

Digitized by Google

Das **Dimethyl-Thetinhydrat** wird nach E. A. Letts beim Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt in $[S(CH^3)^2]^2CO^3 + H^2O + CO^2$. Einer entsprechenden Zersetzung unterliegt das Sulfat. Das Bromwasserstoff-Thetin dagegen erleidet beim Erhitzen auf 120—160° eine andere Zersetzung. Es entstehen $S{=}(CH_COOH)^2$, $BrS(CH^3)^3$ und CH^3Br. Bei der Oxydation des Dimethylthetins mit Salpetersäure wird, wie auch bei der der HBr-Verbindung, zunächst eine Spaltung der Thetinverbindung in Methylsulfid, — OH, Br, NO^3 u. s. w., je nach der angewendeten Thetinverbindung, und in Glycolyl CH^2_COOH bewirkt, die sich dann einerseits zu Dimethylsulfonen, methylschwefliger Säure oder zu beiden, andererseits zu Kohlendioxyd weiter oxydiren. Wie die Salpetersäure wirkt auch übermangansaures Kalium. Beim Kochen des Bromwasserstoff-Dimethylthetins mit Methylalkohol tritt keine Esterbildung ein, sondern einfache Zersetzung der Thetinverbindung. Leitet man gleichzeitig HCl durch das Gemisch, so wird das Brom durch Chlor ersetzt und es hinterbleibt die HCl-Verbindung. Das **Dimethylthetinbromäthyl** erhält man dagegen durch directe Addition von Bromessigsäureäthylester und Methylsulfid. Benzylsulfid und Monobromessigsäure lieferten keine Thetinverbindung, sondern setzten sich um nach der Gleichung: $2(CH^2Br_CO^2H) + (C^7H^7)^2S = 2C^7H^7Br + S(CH^2CO^2)^2$. Ganz entsprechend verhielten sich Monobromessigsäure und Allylsulfid oder Aethylensulfid. Letzteres setzte sich um nach der Formel: $C^2H^4SH + 2(CH^2BrCO^2H) = C^2H^4Br^2 + S(CH^2_CO^2H)^2$. Nebenher lief noch eine andere Reaction, bei der sich reichlich HBr entwickelte. Der Monobromessigsäureäthylester lieferte beim Mischen mit einem reichlichen Ueberschuss an Methylsulfid (25 : 30) eine farblose Krystallmasse, die aus weissen Säulen von Perlmutterglanz bestand und äusserst hygroscopisch war. Beim Erhitzen gab sie ein brennbares Gas. Die Analyse der Platinverbindung ergab für das Thetin die Formel $(CH^3)^2SBrCH^2COOC^2H^5$, also die eines **Bromäthyl-Dimethylthetins.** Die Platinverbindung hat die Zusammensetzung $2[(CH^3)^2SBrCH^2COOH] + PtCl^4$; eine entsprechende Chlorplatinverbindung mit 2 Mol. Krystallwasser wird erhalten, wenn das Brom zuvor durch Silberoxyd entfernt wird. Merkwürdigerweise liefert Monojodessigsäureäther kein Additionsproduct mit Methylsulfid, sondern es findet successive Umlagerung in folgendem Sinne statt:


1) $(CH^3)^2S + CH^2JCO^2C^2H^5 = CH^2CO^2C^2H^5_S_CH^3 + CH^3J$ und


2) $CH^2CO^2C^2H^5_S_CH^3 + CH^2JCO^2C^2H^5 = (CH^2CO^2C^2H^5)^2S + CH^3J$.

Monochloressigsäureäthylester lieferte bis jetzt bezüglich der Art seiner Einwirkung noch kein entscheidendes Resultat.

Bromwasserstoffsaures Diäthylthetin, $(C^2H^5)^2BrS_COOH$, erhielt E. A. Letts aus Aethylsulfid und Monobromessigsäure ana-

Digitized by Google

log der Methylverbindung. Nach dem Abwaschen mit Aether löst man in Alkohol und erhält beim Verdunsten im Exsiccator prächtige, farblose Krystalle, die schief rhombische oder quadratische Prismen darstellen. Es verhält sich wie die Methylverbindung, bildet Salze mit Blei und Platin. Das Bleisalz, $C^6H^{12}SO^2 \cdot 2PbBr^2$, ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. **Chlorwasserstoff-Diäthylthetin,** $C^6H^{12}SO^2ClH$, wird durch Zersetzung des Sulfates mit Chlorbarium erhalten, konnte jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Die Zusammensetzung wurde durch Analyse des Platinsalzes, $(C^6H^{13}SO^2Cl)^2PtCl^4$, das schön dunkelorangefarbene, wasserfreie Krystalle bildet, ermittelt. **Diäthylthetinsulfat,** $(C^6H^{13}SO^2)^2SO^4$, erhalten durch Zersetzung der HBr-Verbindung, konnte nicht in fester Form erhalten werden. Die freie Base **Diäthylthetin,** dargestellt aus der HBr-Verbindung durch Einwirkung von Silberoxyd, konnte nicht in dem zur Analyse erforderlichen Zustande der Reinheit erhalten werden.

Auf ganz analoge Weise stellte E. A. Letts ferner dar: **Bromwasserstoff-Dipropylthetin,** $(C^3H^7)^2SBrCH^2_COOH$; konnte, wie auch die Mehrzahl seiner Verbindungen, bisher nur als syrupöse, Masse erhalten werden. Das Bleisalz scheint als $(C^8H^{16}SO^2)2PbBr^2$ und $(C^8H^{16}SO^2)3PbBr^2$ aufzutreten. Ebenso wurde **Bromwasserstoff-Di-isobutylthetin,** $(C^4H^9)^2SBrCH^2_COOH$, und seine Verbindungen nicht in dem zur Analyse nöthigen Zustande der Reinheit erhalten, mit Ausnahme des Bleisalzes, das mit 3 und 5 Mol. $PbBr^2$ zu krystallisiren scheint. **Bromwasserstoff-Diamylthetin,** $(C^5H^{11})^2BrSCH^2COOH$, ebenfalls ein unkrystallisirbarer Syrup. Letts macht darauf aufmerksam, dass je höher das Sulfid $(C^nH^{2n+1})^2S$ in der homologen Reihe steht, desto geringer die Intensität der Einwirkung und die Ausbeute ist; in demselben Sinne nimmt auch die Krystallisationsfähigkeit ab.

Säuren, Aldehyde und Ketone der Fettreihe.

Fettsäuren.

Ueber die **Säuren des Holzessigs** und den Zusammenhang derselben mit den sog. Holzölen haben G. Krämer und Grodzki[1]) Untersuchungen veröffentlicht.

Die bei der Fabrikation des essigsauren Natriums aus Holzessig resultirenden Laugen geben auf Zusatz von H^2SO^4 ein Oel, das als

1) Berl. Ber. 11, 1356.

Digitized by Google

Rohmaterial für die Untersuchungen gedient hat. Die Verff. glauben eine äusserst grosse Zahl von Körpern darin annehmen zu können und geben, da es ihnen an Zeit zu erschöpfender Untersuchung mangelt, das Thema mit Ausschluss der Crotonsäure frei. Die Vff. knüpfen eine Betrachtung über die Spaltung des Cellulose-, resp. Zuckermoleküls an und unterscheiden drei Arten desselben: 1) durch Alkoholgährung entstehen Alkohole mit paaren und unpaaren C-Atomen; 2) durch Buttersäuregährung bilden sich Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen; 3) durch trockene Destillation erhält man Säuren mit paaren und unpaaren C-Atomen. Speciell wiesen sie bis jetzt folgende Säuren nach: Ameisensäure, Propionsäure, norm. Buttersäure (Sdp. 163,5°), Valeriansäure (Sdp. 163—185°), Crotonsäure und, wenn auch nur in ihren Salzen nachgewiesen, Angelikasäure. In den über 185° übergehenden Fractionen sind noch Capronsäure, vielleicht auch noch höhere Glieder der Reihe enthalten. Neben der festen Crotonsäure findet sich anfänglich noch die bei 172° siedende Isocrotonsäure vor, geht aber bei längerem Erhitzen in die erstere über. Die Analyse des angelikasauren Kalks stimmt recht befriedigend, dagegen zeigt die daraus erhaltene Säure einige abweichende Eigenschaften. Namentlich ist dieselbe flüssig, ebenso ihre Mischung mit 1 Aeq. Brom. Der Siedepunkt der Säure und ihres Aethyläthers stimmt dagegen mit den entsprechenden der Methylcrotonsäure überein.

Die **flüchtigen Säuren** des **Crotonöls** haben Ernst Schmidt und J. Berendes[1]) einer Untersuchung unterworfen. Sie verseiften das Crotonöl mit Natriumhydrat und zersetzten die in der Unterlauge enthaltenen Natriumsalze der flüchtigen Säuren durch H^2SO^4. Die Gesammtausbeute betrug etwa 2 %. Es wurden zunächst vier Fractionen erhalten: 1) — 160°, 2) 160—190°, 3) 190—205°, 4) 205 bis 270°. Fraction 2 und 3 enthielten die bei 196—197° siedende Tiglinsäure, deren Menge sehr hinter der von Geuther und Fröhlich erhaltenen zurückblieb. Es wurden durch weitere Fractionirung 7 Theile erhalten (von 115—200°). Sie enthielten Ameisensäure und Essigsäure, die namentlich in den Rückständen der mit Aether erschöpften, zersetzten Natriumsalzlaugen sich finden. Ferner Isobuttersäure, wie der Siedepunkt 153—155° der Säure und die Eigenschaften der Kalk- und Silbersalze beweisen. Ferner Isobutylameisensäure; der Versuch, die Identität aus dem Wassergehalt des Calciumsalzes zu beweisen, misslang, da ein Doppelsalz von valeriansaurem und tiglinsaurem Calcium und ein entsprechendes Silberdoppelsalz erhalten wurden; das Barytsalz konnte nicht in kryst. Zustande er-

1) Ann. Ch. 191, 94. Arch. Pharm. [3], 13, 213.

Digitized by Google

halten werden. Die Zusammensetzung der Doppelsalze, die auch durch directe Mischung erhalten wurden, ist wahrscheinlich $(C^5H^7O^2)^2Ca + (C^5H^9O^2)^2Ca + 9H^2O$ und $C^5H^7O^2Ag + C^5H^9O^2Ag$. Ferner findet sich Tiglinsäure, die, wie Vff. ausführlich nachweisen, identisch ist mit der Methylcrotonsäure von Frankland und Duppa. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 64°, der Siedepunkt bei 196—197° (uncorr.) Die über 200° siedenden flüchtigen Säuren gehören der Oelsäurereihe an, und es dürfte namentlich eine Säure $C^7H^{12}O^2$ oder ein Gemisch von $C^6H^{10}O^2$ und $C^8H^{14}O^2$ darin enthalten sein. Zu einer sichern Entscheidung dieser Frage waren die erhaltenen Mengen zu gering.

Ueber die **Aetherbildung** mittelst Einwirkung verschiedener anorganischer Säuren auf Alkohole oder Gemische solcher mit organischen Säuren, z. B. Essigsäure, theilt Louis Henry[1]) Betrachtungen mit, auf die wir verweisen.

Ueber die Rolle der **Hülfssäuren bei der Esterbildung** hat Berthelot[2]) zwei Abhandlungen veröffentlicht, deren erste den chemischen, deren zweite den thermochemischen Theil enthält. Er liess Salzsäuregas durch eine gekühlte Mischung von Essigsäure und Alkohol in gleichen Aequivalenten absorbiren und bestimmte die Aethermengen durch Zurücktitriren der Säuren.

In die Untersuchung über die **Aetherification** primärer und secundärer Alkohole von Menschutkin[3]) haben sich einige Fehler eingeschlichen, die zwar das Resultat nicht wesentlich ändern, die aber auf Grund neuer Versuche berichtigt werden sollen.

Die **Löslichkeit** verschiedener **organischer Säuren** in Alkohol und Aether hat Edm. Bourgoin[4]) untersucht, und zwar wandte er reinen Aether, Alkohol von 90° und absoluten Alkohol an. Die Quantitäten der gelösten Säuren wurden durch Titriren mit Barytwasser ermittelt. Es ergaben sich folgende Zahlen: In 100 Theilen der Aether-Lösung bei 15° sind 1,250 Oxalsäure, 1,249 Bernsteinsäure, 0,393 Weinsäure, 2,209 Citronensäure; in 100 Theilen der Alkohollösung von 90° bei 15° sind 12,816 Oxalsäure, 11,004 Bernsteinsäure, 29,146 Weinsäure, 34,576 Citronensäure; in 100 Theilen der absoluten Alkohol-Lösung bei 15° sind 19,18 Oxalsäure, 6,98 Bernsteinsäure, 20,385 Weinsäure, 43,152 Citronensäure.

Die Einwirkung von **Fünffachschwefelphosphor** auf **organische Säuren** hat C. Böttinger[5]) studirt. Er erhielt mit Brenzweinsäure und Brenztraubensäure nur so geringe Mengen von Reactions-

1) Ann. Soc. scient. Brux. 1878; Ausz.
2) Compt. rend. **86**, 1227, 1296.
3) Berl. Ber. **11**, 992; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 548.
4) Bull. soc. chim. **29**, 242; Ann. chim. phys. [3] **18**, 400.
5) Berl. Ber. **11**, 1352.

Digitized by Google

produkten, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht möglich war. Die Brenztraubensäure lieferte dabei auch Essigsäure und ein rothes Oel von 20,98% Schwefelgehalt. Erfolgreicher war der Versuch mit Milchsäure, die einen dem geschwefelten Lactid ähnlichen Körper lieferte (s. unter Milchsäure).

Nitrosoverbindungen der Fettreihe sind von Victor Meyer und J. Züblin[1]) dargestellt worden. Dieselben zeigen mit Phenol und conc. Schwefelsäure nicht die Liebermann'sche Reaction, sondern geben intensiv rothe Lösungen.

Einen Apparat zur bequemen Abscheidung der Fettsäuren bei der Butteranalyse nach Hehner's Princip gibt W. H. Corfield[2]) an.

Wird nach Alb. Fitz[3]) eine Lösung von **Capronsäure** (3 Gr.), **Buttersäure** (4 Gr.) und **Essigsäure** (3 Gr.) in 500 CC. Wasser destillirt, so geht die Capronsäure zuerst, die Essigsäure zuletzt über.

Wird **Ameisensäure** mit Brom und wenig Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre eingeschlossen, so entsteht nach den Versuchen von Carl Hell und O. Mühlhäuser[4]) erst ein Additions- und hierauf muthmasslich ein Substitutionsprodukt, die **Monobromameisensäure**, wie aus dem Auftreten ihrer Componenten, HBr und CO^2, von den Verff. geschlossen wird.

Die **Essigsäure** besitzt unter kleinen Drucken und bei niedrigerer Temperatur eine kleinere Dampfdichte als bei Atmosphärendruck in der Nähe des Siedepunktes, wie A. Horstmann[5]) durch Dampfdichtebestimmungen nach der Naumann'schen Methode schon früher[6]) fand und mittheilte. Derselbe veröffentlicht nunmehr[7]) über die Dampfdichte der Essigsäure eine Reihe von Versuchen, die er vor 7 Jahren schon ausgeführt hat, und die er wiederholte, um einen etwa durch die damals benützte Essigsäure, deren Schmelzpunkt, wie Naumann betonte, nicht ganz correct war, verursachten Fehler zu eliminiren. Er ermittelte die Dampfdichte durch Wägen der bei niedrigen Temperaturen durch einen Luftstrom mitgeführten Essigsäuremengen; es ergab sich, dass bei 17,4° und 16,8 Mm. Spannung die normale Dampfdichte von 2,08 erreicht wird (2,09) und von da an mit sinkender Temperatur nicht mehr erheblich abnimmt. A. H. knüpft hieran Betrachtungen über die Constitution des Essigsäuredampfes und glaubt, dass die Gesetze der kinetischen Gastheorie hinreichende Erklärung bieten, dagegen die Annahme polymerer Moleküle zu verwerfen sei.

1) Berl. Ber. **11**, 324.
2) Ch. News. **37**, 7.
3) Berl. Ber. **11**, 46.
4) Berl. Ber. **11**, 245.
5) Berl. Ber. **11**, 204.
6) Berl. Ber. **3**, 78.
7) Berl. Ber. **11**, 1287.

Digitized by Google

Essigsäure findet sich nach Brown[1]) als constanter Bestandtheil im Opium, und zwar wahrscheinlich in freiem Zustande. Sie kann durch Destillation aus dem wässrigen Opiumauszuge abgeschieden werden.

2 Moleküle **Eisessig** nahmen bei gewöhnlicher Temperatur, wie R. Anschütz und L. Kinnkutt[2]) fanden, etwa 1 Mol. Bromwasserstoff auf. Die Verf. versuchten mittelst dieser Lösung Bromwasserstoff zu ungesättigten Verbindungen, die in Wasser unlöslich, in Eisessig aber löslich sind, zu addiren. Auf Aethylen wirkte die Lösung jedoch nicht ein, dagegen fand bei Stilben und namentlich bei Zimmtsäure entschieden Reaction statt. Essigsäure und Brom vermögen, wie Carl Hell und O. Mühlhäuser[3]) fanden, mit Chlorwasserstoff, Jod, Phosphor, Schwefel, Bromäthyl und wohl noch vielen anderen Körpern kryst. Verbindungen einzugehen. Dieselben gehen nach ein- bis 2tägigem Erhitzen im Wasserbade in Substitutionsprodukte über. Auch ein HBr von 1,5 spec. Gew. gibt erst das krystallisirte Additionsprodukt und sodann **Monobromessigsäure.**

Die Bildung des **Bromadditions- und Substitutionsproduktes der Essigsäure** wird, wie Carl Hell und O. Mühlhäuser[4]) fanden, durch die Gegenwart von CS^2 ausserordentlich erleichtert. Die Menge des Schwefelkohlenstoffs steht zu der zur Bildung erforderlichen Zeit in einem ganz bestimmten Verhältniss (in welchem?). Der CS^2 ist nicht unbedingt nöthig, begünstigt aber namentlich auch die Umwandlung des Additionsproduktes in das Substitutionsprodukt.

Darstellung des **Monacetin's** siehe bei Glycol.

Durch andauerndes Kochen des **Dichloressigäthers** und auch des dichloressigsauren Kaliums mit alkoholischer Cyankaliumlösung entsteht nach Ad. Claus[5]) Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure und Essigsäure; bei Gegenwart von freiem Alkali auch Glycolsäure. Die von Amato hierbei erhaltene Malonsäure verdankt nach A. Cl. ihre Entstehung der Gegenwart von Monochloressigäther.

Bezüglich der Bildung von **Dichloressigäther** aus Chloral theilt Ad. Claus[6]) die von Wallach[7]) gegebene Interpretation nicht in allen Punkten. A. Cl. schreibt dem Kalium des Cyankaliums eine bestimmende Function zu, indem dieses, durch die Bildung von CNH aus CN frei gemacht, sich mit einem Chloratom vereinigt. Auf einige andere Bemerkungen, über Wallach's Erklärung der Bildung von Milchsäure aus Brenztraubensäure und über die physiologische Wirkung der Blausäure, an diesem Orte sei hiermit verwiesen.

---

1) Arch. Pharm. [3], **12**, 280.
2) Berl. Ber. **11**, 1221.
3) Berl. Ber. **11**, 244.
4) Berl. Ber. **11**, 241.
5) Berl. Ber. **11**, 1043.
6) Berl. Berichte **11**, 498.
7) Berl. Berichte **10**, 2120.

Digitized by Google

Lässt man Cyankalium auf Dichloressigäther einwirken, so erhält man nach Ad. Claus und Reinh. Weiss[1]) zunächst das **Kalisalz der Dichloressigsäure** unter Entwicklung von Blausäure, beim längern Kochen dagegen tiefergehende, complicirte Zersetzungen. Die von Amato[2]) behauptete Bildung von Dicyanessigsäure tritt dagegen entschieden nicht ein, ebensowenig die eines von ihr derivirenden Diamid's. Cl. sieht hierin eine Bestätigung seiner früher aufgestellten Gesetzmässigkeit, wonach in organischen Verbindungen mehrere an ein und dasselbe Kohlenstoffatom angelagerte Halogenatome des einfachen Austauschs gegen Cyan nicht fähig sind.

Trichloressigsäureäther lieferte Ad. Claus[3]) und Beuttel beim Erhitzen mit KCN und Wasser im Rohre neben Chlorkalium CO^2, NH^3 und Essigsäure, möglicherweise durch Zersetzung einer vorübergehend gebildeten Tricyanessigsäure entstanden. Mit absolutem Alkohol tritt keine Substitution, sondern Spaltung in Chloroform und CO^2 ein.

Trichloressigsäure-Anhydrid wurde von A. Clermont[4]) erhalten durch Einwirkung von Phosphorigsäure-Anhydrid und Trichloracetylchlorid auf Trichloressigsäure; stellt farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche dar, die bei 223° siedet und begierig Feuchtigkeit anzieht. Die von Bukney und Thomsen[5]) erhaltene geringe Menge dieses Körpers entsteht nach A. Cl. durch secundäre Einwirkung des entstehenden Trichloracetylchlorids.

Die Bildung des **Brom-Additionsproduktes des Essigester's**, dem Schützenberger[6]) die Formel $(C^2H^3O^2\text{–}C^2H^5) \cdot Br^2$ gibt, ist auch von Carl Hell und O. Mühlhäuser[7]) beobachtet worden und wird als besonders leicht bezeichnet.

Der durch Einwirkung von Brom auf Aethylidenchlorüracetat entstehende **zweifach gebromte Essigäther** hat nach Fr. Kessel[8]) die Constitution: $CH^2Br\text{–}CO\text{–}O\text{–}CHBr\text{–}CH^3$. Bei der Behandlung mit Alkohol in der Wärme entsteht Monobromessigsäure-Aethyläther, der durch den Siedepunkt 156—159°, sein Verhalten gegen Ammoniak und durch die Elementaranalyse charakterisirt wurde. Dabei bildet sich nebenher ein bei 170° siedender, bromärmerer Körper, der noch nicht analysirt werden konnte. In dem wässrigen Theile der Reactionsflüssigkeit findet sich eine zwischen 100 und 110° siedende Flüssigkeit. Dieselbe hatte die Eigenschaften eines Aldehyd's, schied Silberspiegel ab und roch nach Crotonaldehyd. Mit feuchtem Ag^2O behandelt, gab sie an Aether ein in Wasser lösliches, bei 104° sie-

1) Berl. Ber. **11**, 496.
2) Ann. Ch. Ph. **162**, 389.
3) Ann. Ch. **191**, 58.
4) Compt. rend. **86**, 337.
5) Berl. Ber. **10**, 698.
6) Berl. Ber. **6**, 71.
7) Berl. Ber. **11**, 245.
8) Berl. Ber. **11**, 1916.

Digitized by Google

dendes Produkt ab, das mit Chromsäuregemisch Acetat lieferte; es war ohne Zweifel Acetal. Das beim Behandeln mit Silberoxyd in der wässerigen Lösung bleibende Silbersalz war crotonsaures Silber, offenbar durch Oxydation des Crotonaldehyd's entstanden. Die wesentlichen Reactionsprodukte des zweifach gebromten Essigäthers mit Alkohol sind somit: Monobromessigsäureäthyläther, Crotonaldehyd, Acetal, Bromäthyl und Bromwasserstoff. Dem Dibromür muss daher die Constitution $CH^2Br_CO_O_CHBr_CH^3$ zukommen. Durch Behandlung des zweifach gebromten Essigäthers mit Brom stellte Fr. Kessel noch vier weitere gebromte Aether dar. Der **dreifach** und der **vierfach gebromte Aether** lässt sich leicht durch Einwirkung der berechneten Brommenge auf den zweifach gebromten Aether im Oelbade darstellen; die günstige Temperatur für ersteren ist 120°, für letzteren 160°. Es sind ölige, stark rauchende Flüssigkeiten, die nicht ohne Zersetzung destillirbar sind. Wasser, wie Alkohol bewirken die Bildung aldehydartiger Körper, was auf das Vorhandensein des Aldehydrestes, CHO, schliessen lässt. Wird das Tetrabromür mit der berechneten Brommenge im zugeschmolzenen Rohre auf 170° erhitzt, so erhält man ein bei 175—177° siedendes, dünnflüssiges Produkt, den **fünffach gebromten Essigäther.** Derselbe zeigt beim Zersetzen mit Wasser keine Aldehydbildung mehr; es scheint demnach das H im Aldehydrest substituirt zu sein. Alkohol liefert beim Erwärmen eine ölige Schicht, ausserdem Bromwasserstoff und Spuren gebromter Essigsäuren, aber keine Spur eines Aldehyd's. Der ölige Körper enthielt ausser Bromäthyl eine bedeutende Menge von Dibromessigsäureäthyläther (194°) und Monobromessigsäureäthyläther (159°). Der letztere konnte nicht völlig rein erhalten werden, doch ist aus praktischen und theoretischen Gründen, wie Verf. ausführlich darlegt, an seiner Identität nicht zu zweifeln. Erhitzt man das Pentabromür mit mehr Brom im Rohre sehr stark, so entsteht ein fast ohne Zersetzung bei 195—198° siedendes **Hexabromür,** dem Verf. die Formel $CH^2Br_CO_O_CBr^2_CBr^3$ gibt. Für die Constitution und successive Substitution dieser Bromüre sind Schemata mitgetheilt.

Durch Erhitzen des **dibromessigsauren Silbers** mit Wasser auf 100° erhielt Petrieff[1]) Glyoxylsäure, entgegen der Angabe von Perkin und Duppa[2]), die auf diesem Wege Monobromglycolsäure erhalten haben wollen.

Sulfoessigsäure, C^2H^3SOH, erhielt A. Duprè[3]) als Natrium-

1) Berl. Ber. **11,** 416.
2) Ann. Ch. Ph. **110,** 145.
3) Compt. rend. **86,** 668; Bull. soc. chim. **29,** 306; J. pr. Ch. **17,** 352.

Digitized by Google

salz durch Einwirkung von Acetonitril auf alkoholisches Natriumsulfhydrat (s. Sulfopropionsäure).

Die Bildung der α-**Dichlorpropionsäure** aus Pyrotraubensäure haben H. Beckurts und R. Otto [1]) im Anschluss an ihre frühere Arbeit über die Ueberführung der α-Dichlorpropionsäure in Pyrotraubensäure, zum Zwecke der Aufklärung über die Constitution der Pyrotraubensäure studirt. Auf eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand, die in dem betr. Artikel gegeben wird, sei hiermit verwiesen. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pyrotraubensäure wurde neben dem Chlorid der α-Dichlorpropionsäure eine solche Menge von Nebenprodukten erhalten, dass die Bildung der α-Dichlorpropionsäure auf keinem glatt verlaufenden Processe beruhen kann und demnach die Auffassung der Pyrotraubensäure als Ketonsäure von der Structur CH^3-CO-COOH mindestens gewagt erscheint. Als andere mögliche Constitutionsformel kann nach den bisher ausgeführten Untersuchungen nur noch CH^2-CH-COOH (mit O-Brücke: \O/) in Betracht kommen.

Der **Dichlorpropionsäureäthylester** siedet nach Werigo und Melikoff [2]) bei 183—184°. Louis Henry [3]) bemerkt hierzu, dass seine von W. und M. aus den Berl. Ber. 7, 414 citirte Angabe des Sdp. = 150° auf einem später berichtigten Druckfehler beruht; in der ursprünglichen Abhandlung gab auch er den Sdp. zu 180° an.

Nitrosopropionsäure, CH^3-CH(NO)-COOH, wurde von Victor Meyer und Jul. Züblin [4]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den in 1 Mol. alkohol. Kali's gelösten Methylacetessigäther erhalten, wenn die nachträglich alkalisch gemachte Lösung einige Tage stehen blieb. Die Säure bildet kleine, körnige, weisse Krystalle, die unzersetzt weder schmelzbar, noch flüchtig sind. Bei 177° tritt unter lebhafter Gasentwicklung plötzliche Zersetzung ein. In Aether ist sie sehr schwer, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure gibt sie nicht die Farbenreaction der meisten Nitrosokörper, mit Alkalien eine farblose Lösung. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Silbernitrat einen weissen, flockigen Niederschlag von **nitrosopropionsaurem Silber,** CH^3-CH(NO)-COOAg. Es ist in Wasser unlöslich, beim Erhitzen zersetzt es sich ohne Detonation. Säuert man die Mischung von alkoh. Kali und Methylacetessigäther nach der Einwirkung der salpetrigen Säure und Entfernung des unangegriffenen Aethers sofort an und

1) Berl. Ber. 11, 891.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 181; Bull. soc. chim. 30, 129.
3) Bull. soc. chim. 30, 161.
4) Berl. Ber. 11, 694.

Digitized by Google

schüttelt die saure Lösung mit Aether aus, so erhält man den **α-Nitrosopropionsäureäther** [1]), CH^3-CH(NO)-$COOC^2H^5$, in zollangen, durchsichtigen Prismen von 94° Schmelzpunkt, die unter geringer Zersetzung bei 233° C (corr.) sieden. Wie seine Säure gibt der Ester mit Phenol und conc. H^2SO^4 keine Farbenreaction, auch ist seine Lösung in Alkalien farblos. Durch die Gruppe CH(NO) erlangt er saure Eigenschaften; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird er verseift, ebensowohl beim längern Stehen, wodurch V. M. und J. Z. die oben angegebene Bildung der Säure erklären.

Als **Sulfopropionsäure** bezeichnet A. Dupré [2]) eine von ihm durch Einwirkung von Cyanäthyl auf alkoholisches Wasserstoff-Schwefelnatrium erhaltene Säure, die als Propionsäure aufzufassen ist, in der das am Kohlenstoff lagernde Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist. Das bei der Reaction entstehende Natriumsalz ist eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt werden kann. Die durchsichtigen Krystalle werden im Exsiccator unter Wasserverlust undurchsichtig. Eine Bestimmung des Schwefelgehalts gab für die trockenen Krystalle die Formel C^3H^5SONa. Das Salz enthält 1 Mol. Wasser; es ist leicht löslich in Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, in absolutem ist es kaum löslich. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid erhält man ein schwefelhaltiges Destillat, vielleicht in Folge der Bildung von Sulfopropionylchlorid, C^3H^5SCl, wodurch die Existenz der Gruppe C^3H^5S bewiesen wäre. Die wässrige Lösung des Salzes gibt mit Chlorbaryum, Silbernitrat, Quecksilberchlorid und Bleiacetat Niederschläge. Das Bleisalz zersetzt sich in der Kälte nicht, ein Unterschied von dem isomeren Bleithiopropionat $(C^3H^5OS)^2Pb$, das schon in der Kälte zerfällt. Das Barytsalz wurde krystallisirt erhalten und seine Zusammensetzung durch die Bestimmung des Baryt's und Schwefels bestätigt.

Auf die Wahrnehmung, dass in der vom Thierleibe getrennten Leber reichliche Buttersäurebildung stattfindet, gründet Richard Přibram [3]) eine Darstellungsmethode für grössere Mengen von **Gährungsbuttersäure.** Man digerirt Stärke mit zerkleinerter Leber etwa 14 Tage bei 35—40°.

Das **isobuttersaure Zink** ist mit zunehmender Temperatur bedeutend weniger löslich; seine Lösung scheidet nach Rich. Meyer [4]) beim Erwärmen reichlich Krystalle aus. **Das normal-buttersaure Zink** dagegen besitzt zwischen 0° und 100° ein Löslichkeitsminimum; die Löslichkeit bei 100° weicht nicht sehr von der bei 0° ab.

---

1) Berl. Ber. 11, 693.
2) Compt. rend. 86, 665 und Bull. soc. chim. 29, 303. J. pr. Ch. 17, 350 (im Ausz.)
3) Wien. Anz. 1878, 127.
4) Berl. Ber. 11, 1790.

Digitized by Google

Isobuttersäurebenzylester, erhalten aus Kaliumisobutyrat und Benzylchlorür, ist nach William R. Hodgkinson[1]) eine ölige, stark lichtbrechende und ausserordentlich angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 228° siedet und bei 22° ein spec. Gew. von 1,0160 (gegen Wasser von 17,5°) hat. Der Isobuttersäure-Benzylester lieferte W. R. H. beim Behandeln mit Natrium neben Wasserstoff **Benzylisobuttersäure-Benzylester**, isobuttersaures Natrium und neben einem hochsiedenden Oele, n($C^{14}H^{16}O$), noch, in geringerer Menge, Toluol und benzoësaures Natrium; letztere drei sind secundäre Produkte, entstanden aus der Einwirkung des Natriums auf den Benzylisobuttersäureester.

Beim Einleiten von Chlor in Isobuttersäure bei 90—95° und Aetherification erhielt Luigi Balbiano[2]) einen bei 148,5—149,5° (corr. 749^{mm}) siedenden Aether, $C^4H^6ClO^2_C^2H^5$, der **Chlorisobuttersäure:** $(CH^3)^2{=}CCl_COOH$. Sein spec. Gew. bei 0° ist 1,062. Durch Einwirkung von Alkalien erhält man eine Oxyisobuttersäure, $(CH^3)^2{=}COH_COOH$, identisch mit der Dimethoxalsäure von Frankland und Duppa. Bei Zusatz von Aether zu dem mit H^2SO^4 versetzten Reactionsprodukte entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag von Dibutyllactinsäure. Farblose, leimartige Substanz, die bei 150° unter Zersetzung schmilzt.

Durch Zersetzung von Chlorbuttersäureäther mit Kalihydrat bei einer Temperatur unter 50° oder mit Barytwasser erhielt L. Balbiano[3]) feste Crotonsäure vom Schmp. 71°, nebst wenig **Oxybuttersäure.** Diese scheint identisch mit der Säure β, die Wislicenus durch Hydrogenation der Acetylessigsäure erhielt, und der Chlorbuttersäureäther hätte demnach die Formel $\beta CH^3_CHCl_CH^2_CO^2_C^2H^5$. Hierfür spricht auch die Leichtigkeit, mit der durch Alkalien oder Erdalkalien Crotonsäure gebildet wird, wie ja auch die β-Oxybuttersäure bei 120° in Crotonsäure übergeht.

Trichlorbuttersäureäther haben Ad. Claus[4]) und Scheid der Einwirkung von KCN unterworfen, im Glauben, den Aether der Trichlorcrotonsäure vor sich zu haben. Es gelang nicht, durch die Cyanirung zu Carboxylgruppen zu gelangen, was dafür spricht, dass in der Trichlorbuttersäure an eines der mittlern C-Atome zwei Cl-Atome gebunden sind.

Isobutylameisensäure stellten Ernst Schmidt und Rud. Sachtleben[5]) durch Erhitzen von 300 gr. Isobutyljodür, in 150 Alkohol gelöst und mit so viel H^2O versetzt, dass die Lösung eben noch klar blieb, mit gepulvertem KCN in Druckflaschen dar. Das

1) Inaug. Diss. Würzb. 1878, 6.
2) Berl. Ber. **11**, 1693. Gaz. ch. it. **8**, 371.
3) Berl. Ber. **11**, 348. Gaz. ch. it. **8**, 90.
4) Ann. Ch. **191**, 56.
5) Ann. Ch. **193**, 87.

Digitized by Google

gebildete Isobutylcyanür wurde durch alkoholisches Kali in die entsprechende Säure übergeführt, diese durch H^2SO^4 frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Sie stellte eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmen Geruche dar. Der Sdp. war constant 175° (uncorr.) bei 754,8^{mm}; das spec. Gew. bei 17° = 0,93087. Die Säure ist optisch inactiv. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die Metallsalze schwieriger, und im Allgemeinen in der Kälte löslicher, als in der Wärme. Die Vff. stellten dar und beschreiben, theilweise ausführlicher, die Salze des K, Na, NH^4, Ca, Mn, Zn, Cu, Chinin's. Das **isobutylameisensaure Methyl**, $C^5H^9O^2(CH^3)$, erhält man durch Einleiten von HCl in die Lösung der Säure in Methylalkohol. Es ist eine farblose Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch, siedet bei 116—117° (763,8^{mm}) und hat ein spec. Gew. von 0,88546 bei 17°. Die entsprechende Aethyl-Verbindung siedet bei 134—135°. Alkoholisches Ammoniak bildet das Amid, $C^5H^9ONH^2$; Anilin gibt das Anilid: $C^5H^9O(NH[C^6H^5])$, farblose, sublimirbare Nadeln, die bei 100° schmelzen. **Bromisobutylameisensäure**, $C^5H^9BrO^2$, wird durch Erhitzen der Säure mit Brom erhalten. Sie lässt sich weder in Luft, noch im Vacuum ohne Zersetzung destilliren. Das **Isopropylglycocoll** (Amidoisobutylameisensäure $C^4H^8NH^2COOH$) entsteht beim Erhitzen der bromirten Säure mit Ammoniak. Es sind weisse, leichtlösliche Blättchen, die unzersetzt sublimiren.

Zur **Diallylessigsäure** bemerkt Reboul[1]), dass er die Säure, sowie ihr Silbersalz und den Aethylester bereits[2]) vor C. Wolff[3]) beschrieben habe.

Ueber die dem Diäthylcarbinol und dem aus ihm erhaltenen Amylen entsprechenden Essigsäuren hat A. Saytzeff[4]) Versuche angestellt. Er fand, dass die beiden **Capronsäuren**, die er aus dem Jodid des Diäthylcarbinols und dem jodwasserstoffsauren Amylen erhielt, isomer seien, und schliesst daraus, dass letzterem die Constitution des Jodid's des Methylpropylcarbinol's zukomme. Die **Diäthylessigsäure** siedet bei 190°, ihr Aethyläther bei 151°. Die Angabe von H. Schnapp über den Siedepunkt der Säure (195—197°) hält S. für unrichtig. Spec. Gew. bei 0° = 0,9355, bei 18° (auf H^2O von 0°) = 0,9196. Ausd.-Coeff. 0,00095. Die **Methylpropylessigsäure** siedet bei 193°, ihr Aethylester bei 153°. Dichte 0,9414 bei 0°, bei 18° = 0,9279; Ausd.-Coeff. 0,00080. Die Salze der beiden Säuren zeigen ebenfalls einige Verschiedenheiten. Dargestellt wurden die Methylester, die Silbersalze, die Salze des Ba, Ca, Pb, Zn und Eisen-

1) Bull. soc. chim. **30**, 498.
2) Compt. rend. **84**, 1234; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 211.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 210.
4) Bull. soc. chim. **29**, 373; Berl. Ber. **11**, 511; Ann. Ch. **193**, 349.

Digitized by Google

oxydsalze, bezüglich deren Eigenschaften wir auf die Abhandlung verweisen.

Durch Kochen von Mannit-Hexyljodür mit KCN und Verseifung des Nitrites erhielten Otto Hecht und Joseph Munier[1]) eine **Isoheptylsäure**, $C^7H^{14}O^2$. Dieselbe stellte eine ölige Flüssigkeit von schwach ranzigem Geruch dar, die bei 745 Mm. Druck bei 211—213° siedete. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch lieferte sie Kohlensäure, Buttersäure und Essigsäure. Die Formel der Isoheptylsäure ist mithin $CH^3_CH(COOH)_CH^2_CH^2_CH^2_CH^3$ und die des β-Hexyljodür's $CH^3_CHJ_CH^2_CH^2_CH^2_CH^3$.

Benzylisobuttersäure-Benzylester wurde von William R. Hodkinson[2]) als farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch erhalten, die bei 285° siedete und bei 18° das spec. Gew. 1,0285 (gegen Wasser von 17,5°) zeigte. Bei der Verseifung mittelst Barytwasser, die nur schwierig zu bewirken war, oder mit Natronkalk bei nahezu 200° bildeten sich Benzoësäure und Isobuttersäure. Natrium liefert Toluol, Benzoësäure und ein bei 350—355° siedendes, zähes Oel, $n(C^{14}H^{16}O)$. (s. Isobuttersäure-Benzylester pag. 180.)

Die **Undecylensäure** geht, wie F. Krafft[3]) fand, beim Erhitzen mit HJ (Sdp. 127°) und rothem P auf 200—220° in **Undecylsäure**, $C^{11}H^{22}O^2$, über. Die ausgeschiedene Fettsäure destillirt unter 160 Mm. Druck bei 227—230° und erstarrt zu einer Krystallmasse, die bei 25—27° schmilzt. Durch Ueberführen in das Bleisalz und Zersetzen desselben mit HNO^3 gereinigt, siedet sie bei 160 Mm. Druck bei 228°; der Schmelzpunkt liegt bei 28,5°. Die Analyse ergab die Formel $C^{11}H^{22}O^2$; dargestellt wurden das Silbersalz, $C^{11}H^{21}O^2Ag$, und das Barytsalz, $(C^{11}H^{21}O^2)^2Ba$. Die Säure ist eine farblose, schuppige Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ätzt ziemlich stark und riecht der Capronsäure ähnlich.

Ueber einige Derivate der **Arachinsäure**, $C^{20}H^{40}O^2$, vom Schmp. 77° macht G. Tassinari[4]) Mittheilung. Das Kaliumsalz liefert beim Erhitzen mit Chloracetyl das **Arachinacetanhydrid**, $(C^2H^3O)(C^{20}H^{39}O)O$, in farblosen, beim Auflösen sich leicht zersetzenden Schuppen. Sie schmelzen bei 60°, das entspr. Valeryldderivat bei 68°. **Arachylchlorür**, $C^{20}H^{39}OCl$, aus dem Kaliumsalz und Phosphorchlorür erhalten, bildet seideglänzende Schuppen, die bei 66—67° schmelzen und sich sehr leicht zersetzen. Beim Behandeln eines Gemisches von Arachinsäure und Salpeter mit Schwefelsäure bei guter

---

1) Berl. Ber. 11, 1781.
2) Inaug. Diss. Würzburg. 1878.
3) Berl. Ber. 11, 2218.
4) Gazz. ch. it. 8, 305; Berl. Ber. 11, 2031 (Ausz.)

Digitized by Google

Abkühlung erhält man **Nitroarachinsäure**, $C^{20}H^{38}(NO^{2})O^{2}$, die aus Alkohol abgeschieden bei 70° schmilzt. Zinnchlorür führt in die bei 59° schmelzende **Amidoarachinsäure**, $C^{20}H^{39}(NH^{2})O^{2}$ über.

Aldehyde der Fettsäuren.

Ein Verfahren, **Methylaldehyd** in etwas concentrirterer Lösung zu erhalten, theilt A. W. Hofmann[1]) mit. Man leitet eine Mischung von Methylalkoholdampf und Luft durch eine Platinröhre, die ein Bündel dünner Platindrähte enthält und erwärmt gelinde. Die Dämpfe verdichtet man durch gute Kühlung, destillirt den Holzgeist ab und lässt die rückständige Flüssigkeit mehrmals ausgefrieren. Der Aldehydgehalt kann so auf 10% gesteigert werden.

Durch Erhitzen von Aldol auf 140°—160° erhielt Ad. Wurtz[2]) neben Crotonaldehyd ein bei 280—285° siedendes neues **Polymer des Aldehyd's** als eine dicke, etwas zähe Flüssigkeit, die bei 2 Cm. Druck bei 170° übergeht. Die wässrige Lösung reducirt kalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung; doch lässt W. fraglich, ob dies nicht Folge einer Verunreinigung ist. Das aus krystallisirtem Paraldol erhaltene Aldol scheint den neuen Körper vorzugsweise leicht zu liefern; keine Ausbeute wird erhalten, wenn das Aldol beim Erhitzen sich in 2 Schichten trennt, deren obere braun oder schwarz ist.

Chloral wird nach Berthelot[3]) in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether, wenn auch schwierig, fest und schmilzt bei −75° wieder.

Die Tension des Dampfes von siedendem **Chloralhydrat** wurde von Moitessier und R. Engel[4]) in einem geeigneten Apparate gemessen und höher als der Druck einer Atmosphäre gefunden, nämlich bei 95,8° = 769,5, 96,5° = 789,5, 97,3° = 814,5, 97,5° = 817,9. Die Vff. schliessen daraus auf die Dissociation des Chloralhydrates, umsomehr, als auch das **Chloral** dieselbe Erscheinung zeigte. Dieser Auffassung tritt L. Troost[5]) entgegen, indem er seine und Berthelot's Ansicht festhält und die erhöhte Dampftension auf andere Ursachen zurückführen will.

Das von V. Meyer durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat erhaltene **Acetylchloralalkoholat** ergab nach J. Busch[6]) beim Behandeln mit alkoholischem Kali Chloroform, während sich mit Cyankalium unter Blausäureentwicklung Chlorkalium

1) Berl. Ber. **11**, 1685.
2) Compt. rend. **87**, 45.
3) Bull. soc. chim. **29**, 3.
4) Compt. rend. **86**, 971.
5) Compt. rend. **86**, 1021.
6) Berl. Ber. **11**, 447.

Digitized by Google

und dichloressigsaures Kalium bildete; beide Reactionen sind, der obigen Formel entsprechend, analog denen des Chloralalkoholats.

Bromal bereitet Guyot[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Mischung von Alkohol, Bromkalium und bromsaurem Kalium. Das zwischen 80—110° übergehende Destillat enthält das rohe Bromal, das über wasserfreier Schwefelsäure rectificirt wird.

Durch Behandeln von **Parasulfaldehyd,** $(CH^3CSH)^3$, mit Chlorkalk bei 100° erhielt Schmitt[2]) statt der erwarteten Säure $CH^3CS(OH)$ nur Trichlormethylsulfochlorid, CCl^3SO^2Cl.

Sulfaldehyd, Darstellung s. Ketonsäuren.

Trichloracetal wurde von H. Byasson[3]) durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol von 75° erhalten. Er erhielt aus 500 Liter Alkohol etwa 1 Liter des Trichloracetal's als eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die auf Papier Flecken, ähnlich den Fettflecken, hervorrief. Sie siedet bei 197°, ihr spec. Gew. ist 1,288. Wasser löst nur wenig (0,5%), leicht dagegen Alkohol, Glycerin, Aether, Chloroform, Benzol. Es brennt mit russender, grüngesäumter Flamme und reichlicher Salzsäurebildung. Ueber 200° tritt unter theilweiser Zersetzung Bildung von Chloral ein, ebenso durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen. Concentrirte Alkalien greifen selbst in der Wärme nicht merkbar an; rauchende Salpetersäure wirkt bei etwa 80° mit grosser Heftigkeit ein.

α-Acethialdehyd erhielt H. Klinger[4]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in saure Aldehydlösungen und Trennen des erhaltenen Gemisches von Thialdehyden durch wiederholtes Behandeln mit H^2S und Alkohol. Ergiebiger wird die Ausbeute, wenn man den flüssigen Thialdehyd, in Wasser suspendirt, recht lange der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt. Das so erhaltene Oel, das ungefähr nach der Formel $8CH^3CHS, H^2S$ zusammengesetzt ist und bei 25° das spec. Gew. 1,127 besitzt, polymerisirt sich auf Zusatz weniger Tropfen Aldehyd in kurzer Zeit zu einem festen Körper, dem α-Acethialdehyd. Jodäthyl wirkt unter Bildung von Triäthylsulfinjodür ein, unter Entwickelung von H^2S, HJ und wohl auch Aethylidenjodid. Mit Platin wird aus verdünnten, schwach sauren Lösungen ein Salz von der Zusammensetzung $[(C^2H^5)^3SCl]^2PtCl^4 + \frac{1}{2}H^2O$ erhalten, das bei 100—110° sein Wasser verliert. Die Oxydationsprodukte des α-Acethialdehyd's mit verd. HNO^3, sind dieselben wie die des isomeren β-Aldehyd's: Essigsäure, Aldehyd, Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Schwefel; mit den Dämpfen rauchender

1) Arch. Pharm. [3], 12, 458.
2) Arch. Pharm. [3], 12, 457.
3) Compt. rend. 87, 26.
4) Berl. Ber. 11, 1023.

Digitized by Google

Salpetersäure entstehen Sulfosäuren. Als wahrscheinliche Constitutionsformel stellt H. Kl. die folgende auf:





. Er ist geneigt, die Existenz dieser isomeren Aldehyde durch Aenderung von Bewegungen innerhalb des Moleküls zu erklären, wonach bei gleicher Constitution durch Aenderung der Relation M : A : P zu Gunsten von M und A fester aneinandergebundene Atome, mithin eine constantere Substanz entstehen würde. Der α-Acethialdehyd bildet grosse, oft mehrere Zoll lange, aus Prismen zusammengesetzte, weisse Säulen, wenn er aus verdünnter Lösung in Eisessig oder Alkohol krystallisirt. Die Krystalle sieden ohne Zersetzung bei 246—247°; die empirische Zusammensetzung ist C^2H^4S; die Dampfdichte, die im Mittel von 5 Bestimmungen 6,05 ergab, führt zu der Molecularformel $C^6H^{12}S^3$, der die theor. Dampfdichte 6,27 zukommt. Mit Silbernitrat bildet dieser Aldehyd zwei Verbindungen[1]): $(CH^3CHS)^3$ $AgNO^3$, concentrisch gruppirte, weisse Nadeln von mattem Glanz, und $(CH^3CHS)^3 3AgNO^3$, mikroskopische Prismen. Beide sind ziemlich beständig und unterscheiden sich durch ihr Aeusseres scharf von den Silberverbindungen des β-Acethialdehyd's. Durch Erwärmen mit Chlornatriumlösung kann der α-Acethialdehyd wieder abgeschieden werden. α-Acethialdehyd-Quecksilberchlorid ist ebenfalls von der β-Verbindung verschieden.

Propylglycol (Sdp. 188,4°) [corr.] lieferte Eduard Linnemann[2]) beim Erhitzen mit schwach saurem Wasser im zugeschmolzenen Rohre **Propylaldehyd.** L. verwendete Röhren von 25 Cm. Länge, 1 Cm. im Lichten, die zu ²/₃ mit einer Lösung von 1 Glycol in $20H^2O$ gefüllt waren und kaum einen Tropfen HCl enthielten. Es wurde 2 Stunden auf 215—220° C. erhitzt. Diese Umsetzung erklärt die Bildung von Propylaldehyd beim Erhitzen von Propylenchlorid mit H^2O durch die intermediäre Bildung von Propylglycol.

Durch Erhitzen gleicher Moleküle Valeraldehyd und Chloracetyl im Rohre auf 100° C. erhielt Maxwell Simpson[3]) eine neutral reagirende Verbindung **Chloracetyl-Valeraldehyd,** $C^5H^{10}O \cdot C^2H^3OCl$, die etwa bei 118—128°, aber nicht ohne Zersetzung, siedet und bei 17° das spec. Gew. 0,987 hat. Wasser zersetzt in Valeraldehyd, Essigsäure und Salzsäure.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1025.
2) Ann. Ch. **192**, 61; Wien. Ber. II, **77**, 33. 3) R. Soc. Proc. **27**, 120.

Ketone der Fettsäuren.

Ueber das Verhalten der **Ketone** gegen **Sulfurylchlorid** hat F. Allihn [1]) Versuche angestellt. Es findet sehr energische Einwirkung statt, allein es gelang F. A. bis jetzt noch nicht, das als Reactionsprodukt vermuthete Gemisch von Mono- und Dichloraceton in der zur Analyse erforderlichen Vollständigkeit zu trennen.

Durch Zersetzung des **Acetons** mittelst Zinkchlorür bei hohen Temperaturen erhielt W. H. Greene [2]) neben wenig Aethylen und Propylen eine beträchtliche Menge **Hexamethylbenzol,** aber keinen Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe, wie aus der Abwesenheit jeglichen Niederschlags in der vorgelegten ammoniakalischen Kupferlösung hervorging.

Zur Darstellung von **Dijodaceton** empfiehlt O. Völker [3]) folgenden Weg: 96 gr. Dreifach-Chlorjod, JCl^3, werden in 1 Liter Wasser gelöst und 48 gr. Aceton zugegeben. Man erhitzt über freiem Feuer auf 66—68° C., kühlt und lässt 12 Stdn. stehen. Das abgeschiedene, furchtbar stechend riechende Oel wird in flachen Schalen mehrere Wochen der Luft ausgesetzt und die entstandenen Krystalle aus möglichst wenig absolutem Alkohol (1:1) umkrystallisirt. Das Produkt ist das Dijodaceton; den stechenden Geruch verdankt das rohe Oel dem beigemengten Monochloraceton. Das so erhaltene **symmetrische Dijodaceton** stellt feine, weisse, stechend riechende Nadeln dar; sie brennen auf der Haut und greifen dieselbe an. Die gepulverten Krystalle schmelzen bei 61,5—62° und erstarren bei 60 bis 58° krystallinisch. Sie zersetzen sich schon über 120° und können desshalb nicht destillirt werden. Benzol, Aether und Aceton lösen reichlich, die Krystalle werden aus letzterem Lösungsmittel am schönsten erhalten. Chlorsilber führt leicht in **Dichloraceton** über, das sich durch alle Eigenschaften als das symmetrische Dichloraceton Markownikoff's [4]) erwies.

Nitrosodimethylketon (Nitrosoaceton), $CH^3_CO_CH^2(NO)$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther, der mit 1 Mol. alkoholischem Kali versetzt wurde, wenn man die alkalisch gemachte Lösung mehrere Tage stehen lässt. Victor Meyer und Jul. Züblin [5]) erhielten so ein hellgelbes Oel, das zu einem Krystallbrei gesteht. Die abgepressten Krystalle werden durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt und stellen dann silberglänzende

1) Berl. Ber. **11**, 567.
2) Compt. rend. **87**, 931.
3) Ann. Ch. **192**, 89. Wien. Ber. II, **77**, 61.
4) Berl. Ber. **6**, 1210.
5) Berl. Ber. **11**, 695.

Digitized by Google

Blättchen oder Prismen dar, welche in Aether und Wasser sehr leicht löslich sind. Die Alkalilösung des sauren Ketons ist intensiv gelb, mit Phenol und H^2SO^4 resultirt gleichfalls eine gelbe Lösung. Es schmilzt bei 65° und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Nitrosomethylaceton wurde von Victor Meyer und Jul. Züblin [1]) durch Behandeln des Methylacetessigäthers, $CH^3_CO_C(CH^3)H_COOC^2H^5$, mit salpetriger Säure in der bei Nitrosoacetessigäther beschriebenen Weise [2]) dargestellt. Die Analyse ergab die Formel $C^4H^7O^2N$. Dasselbe stellt, aus Aether, Alkohol oder Chloroform krystallisirt, weisse Prismen, aus Wasser perlmutterglänzende Blätter dar von 74° Schmelzpunkt und 185—186° (uncorr.) Siedepunkt. Die Dampfdichtebestimmung, im Schenkelapparat im Dampfe von Aethylbenzoat (207,5°) ausgeführt, ergab 3,51, während die Formel $C^4H^7O^2N$ 3,49 verlangt, somit bestätigt wird. Der Körper hat saure Eigenschaften; er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Nitrosoäthylaceton wurde in der gleichen Weise wie das Nitrosomethylaceton von Victor Meyer und J. Züblin [3]) aus dem Aethylacetessigäther erhalten. Es schmilzt bei 53—55° und erstarrt sofort krystallinisch. Bezüglich seiner Löslichkeit verhält es sich dem Nitrosomethylaceton analog. Im luftverdünnten Raume destillirt die Substanz völlig unzersetzt; bei Atmosphärendruck liegt der Siedepunkt zwischen 183 und 187° (corr.), wobei stets geringe Zersetzung eintritt [4]).

Methylpropylketon, (Sdp. 101—103°) siehe Amylen.

Darstellung des Methylhexylketons aus dem (secundären) Caprylalkohl (s. pag. 142).

Diisobutylpinakon, $C^{14}H^{30}O^2$, Sdp. 240—260°, als Nebenproduct bei der Darstellung von Methylisamylcarbinol (s. pag. 141).

Zur Constitution der **Nitrosäurenderivate der Acetone** theilt G. Chancel [5]) mit, dass die von ihm durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron erhaltene Säure nach seinen neuern Erfahrungen als Propylsalpetrigsäure aufzufassen sei. Die von ihm erhaltenen analytischen Zahlen der Säure und einiger Salze führen zu den Formeln: $C^3H^5N^2O^4$, H; $C^3H^5N^2O^4$, H^4N; $C^3H^5N^2O^4$, K und $C^3H^5N^2O^4$, Ag. Die Formeln und die von G. Ch. beobachteten Eigenschaften sind genau die des von ter Meer [6]) erhaltenen Dinitropropans und seiner Derivate, so dass er an der Identität beider nicht zweifelt. Aber während Victor Meyer und ter Meer die Constitution dieser Verbindung durch die Formel $CH^3CH^2CH(NO^2)^2$ ausdrücken,

1) Berl. Ber. **11**, 322.
2) s. das.
3) Berl. Ber. **11**, 323.
4) Berl. Ber. **11**, 695.
5) Compt. rend. **86**, 1405.
6) Berl. Ber. **8**, 793 u. 1080. Ann. Ch. **181**, 1.

Digitized by Google

glaubt G. Ch. den Salpetrigsäurerest ONO annehmen zu müssen. Er folgert dies u. A. aus dem ähnlichen Verhalten des Ammoniumnitrits und des Ammoniumpropylnitrits; ferner aus der Bildung von Propionsäure und Hydroxylamin durch die Einwirkung reducirender Agentien, wie Sn und HCl oder Natriumamalgam mit Schwefelsäure. Bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder selbst beim Destilliren der reinen Säure zersetzt sich dieselbe unter Entweichen von Stickstoffdioxyd; der Siedepunkt liegt bei 188,5° (191,9° corr.). Die andern Acetone verhalten sich analog dem Butyron und liefern Homologe der propylsalpetrigen Säure. So liefert das **Propion,** C^2H^5-CO-C^2H^5, bei der Behandlung mit Salpetersäure Aethylsalpetrige Säure, $C^2H^4(N^2O^4)$, identisch mit dem Dinitroäthan ter Meer's; das schön gelbe Kaliumsalz dieser Säure wird am Lichte roth und hierauf im Dunkeln wieder gelb. Aus dem gewöhnlichen Aceton erhält man die **Methylsalpetrige Säure,** $CH^2N^2O^4$, als schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Ihr Silbersalz hat die Zusammensetzung CHN^2O^4Ag. Bei Anwendung von **gemischten Ketonen** scheinen sich die Salpetrigsäurereste vorwiegend an das höhere Alkoholradikal zu heften. So liefert das Methylpropylketon, wie das Butyron, die Propylsalpetrige Säure. So hat auch wohl Chiozza[1]) aus dem Methylpelargonketon (essence de rue) nichts Anderes als die Nonyl- oder Pelargonsalpetrige Säure erhalten.

Allylaceton, CH^3-CO-CH^2-C^3H^5, bildet nach Otto Hoffmann[2]) mit sauren Alkalisulfiden eine feste Verbindung, die jedoch nicht immer erhalten wird. Genaue Untersuchung war nicht möglich; vielleicht ist es, wie O. H. meint, eine Sulfonsäureverbindung.

Einige **Derivate des Allylacetons** beschreibt J. K. Crow[3]). Durch Zersetzung von Allylacetoessigäther durch Kalilauge nach Zeidler's Methode erhaltenes Allylaceton lieferte, in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt, eine bei 138—139° siedende Flüssigkeit, $C^6H^{12}O$, von süssem jedoch scharfem Geruch, dem des Allylalkohols ähnlich. Die Constitution ist: CH^3-CHOH-CH^2-CH^2-CH=CH^2. Spec. Gew. 0,842 bei 16,2°, im Vergleich mit Wasser von 17,5°. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt resultirte ein Monacetoderivat, $C^6H^{11}O$-C^2H^3O, Siedepunkt 147—149°. Mit Brom vereinigt sich der Alkohol mit Leichtigkeit zu $C^6H^{12}Br^2O$. Dies Bromid mit K^2CO^3 gekocht liefert $C^6H^{11}Br(OH)^2$.

Einbasische wasserstoffärmere Säuren.

Schmilzt man **acrylsaures Natrium** mit Kalihydrat, so wird

1) Compt. rend. 85, 797.
2) Inaug.Diss. Würzburg, 13.
3) Ch. Soc. J. 1878, 2, 53.

Digitized by Google

nach E. Erlenmeyer [1]) essigsaures und ameisensaures Salz gebildet. Erhitzt man sehr anhaltend und stark, so kann eine theilweise Zersetzung der Säuren in CO^2 und CH^4 eintreten. Es kann dies die Angabe Linnemann's [2]), dass sich keine flüchtigen Säuren bilden, einigermassen erklären. Für den Nachweis der Essigsäure und Ameisensäure ist es wichtig, dass die Acrylsäure die nämlichen Reactionen mit Eisenchlorid und Bleioxyd zeigt. Wässriges Alkali gibt nur Spuren dieser Reactionsprodukte.

O. Wallach [3]) **Dichloracrylsäure.**

β-Dibrompropionsäure mit wässrigem Jodkalium erhitzt, liefert nach V. v. Zotta [4]) **Acrylsäure** und freies Jod. Ein Jodadditionsproduct der Acrylsäure scheint somit, wenigstens bei erhöhter Temperatur, nicht zu bestehen. Das auf diese Weise erhaltene Natriumacrylat erwies sich als völlig identisch mit dem aus Acroleïn erhaltenen.

Durch Zersetzung von **Brommethacrylsäure** (Schmp. 65°) mit alkoholischer oder wässriger Aetzkalilösung beim Erhitzen im Rohre auf 160—170° erhielt Arthur Richard Friedrich [5]) neben Bromkalium, Essigsäure und Kohlensäure noch Allylen, Methan (?) und eine sehr geringe Quantität einer in Wasser schwer löslichen, nicht identificirten Säure.

Bei der Einwirkung von 2 Mol. KCN auf 1 Mol. **Monochlorcrotonsäureäther** (Sdp. 176—177° (uncorr.), spec. Gew. bei 15° = 1,129) erhielten Ad. Claus [6]) und Beuttel neben Tricarballylsäure, $C^3H^5(COOH)^3$, vom Schmp. 158—159°, eine zweibasische Säure, die von ersterer durch fractionirte Fällung der Silber- oder Bleisalze getrennt wird. Sie ist isomer mit der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure; Claus nennt sie Crotaconsäure, $C^3H^4(COOH)^2$. (s. p. 201.)

Die **Tiglinsäure** von Geuther und Fröhlich und die **Methylcrotonsäure** von Frankland und Duppa sind nach einer Untersuchung von Franz Schmidt und J. Berendes [7]) identisch. Beide Säuren krystallisiren in farblosen Täfelchen oder Nadeln von benzoëartigem Geruch; der Schmelzpunkt 64° und der Siedepunkt 196—197° (uncorr.) sind beiden gemeinschaftlich. Das Bariumsalz $(C^5H^7O^2)^2Ba + 4H^2O$ und das Calciumsalz $(C^5H^7O^2)Ba + 3H^2O$ sind nicht verwitternd; die Silbersalze bilden weisse, krystallinische Niederschläge. Schmelzendes KOH gibt Wasserstoff, Essigsäure und Propionsäure, HJ gibt Monojodvaleriansäure (Schmp. 86,5°), HJ und

1) Ann. Ch. **191**, 376. Münch. Ber. 1877, 330.
2) Berl. Ber. **6**, 1531.
3) Ann. Ch. **193**, 19.
4) Ann. Ch. **192**, 102. Wien. Ber. **77**, 76.
5) Inaug.Diss. Würzburg, 1878.
6) Ann. Ch. **191**, 63; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 204.
7) Ann. Ch. **191**, 94. Arch. Pharm. [3], **18**, 221.

Digitized by Google

amorpher Phosphor Methyläthylessigsäure, Sdp. 173—175°; mit Brom bildet sich Dibromvaleriansäure, Schmp. 82—83°.

Dimethylacrylsäure entsteht durch Oxydation der Isobutylameisensäure mit $KMnO^4$ und ist identisch, wie W. von Miller[1]) fand, mit der von ihm aus Valeriansäure, die aus Gährungsamylalkohol erhalten war, dargestellten **Angelikasäure**; ihre Formel ist demnach: $(CH^3)^2{=}C{=}CH_COOH$. In erster Linie entsteht bei der Oxydation eine Hydroxysäure, die wohl β-Oxyisobutylameisensäure ist: $(CH^3)^2{=}COH_CH^2_COOH$. Bei der Oxydation von Valeriansäure (aus Gährungsamylalkohol) mittelst $KMnO^4$ erhielt W. v. Miller[2]), den Angaben Neubauer's entsprechend, eine Säure von der Zusammensetzung der Angelikasäure; sie schmolz bei 69,5—70°. Bei einem zweiten Versuche destillirte er das Oxydationsprodukt mit Wasserdampf und konnte mit Aether ein saures Oel ausziehen, dessen Bariumsalz die Formel des hydroxyvaleriansauren Baryts besass.

Die erhaltene **Angelikasäure** Neubauer's ist mit der Methylcrotonsäure von Frankland und Duppa nur isomer, nicht identisch, wie sich aus dem Schmelzpunkt und einigen Eigenschaften der Salze ergibt.

Ueber die von F. Krafft[3]) entdeckte **Undecylensäure**, $C^{11}H^{20}O^2$, gibt F. Becker[4]) einige nähere Angaben. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 24,5°, der Siedepunkt bei 295° (uncorr.), wobei jedoch theilweise Zersetzung eintritt, während im (wie weit?) luftverdünnten Raume derselbe auf 200° und darunter herabsinkt und die Säure unzersetzt übergehen lässt. Das schwer lösliche (bei 15,5° in 1073 Thln. Wasser) Barytsalz ergab die Formel $(C^{11}H^{19}O^2)^2Ba$. Durch verdünnte Salzsäure wird die Säure unverändert wieder abgeschieden. Mit Brom wird ein bei 38° schmelzendes, sehr unbeständiges, grosskrystallinisches Additionsprodukt Undecylensäuredibromid, $C^{11}H^{20}Br^2O^2$, erhalten. Schmelzendes Kalihydrat liefert Nonylsäure und Essigsäure, rauchende Salpetersäure dagegen Sebacinsäure.

Zur Trennung und Bestimmung von **Stearinsäure** und **Oelsäure** in einem Gemenge beider, z. B. Talg, schlägt J. David[5]) ein Verfahren vor, das sich auf die Eigenschaft der Oelsäure gründet, auf Zusatz von Essigsäure aus alkoholischer Lösung bei einem bestimmten Punkte plötzlich ausgeschieden zu werden, während die Stearinsäure unter denselben Verhältnissen von Anfang an unlöslich ausfällt. Man bereitet sich zunächst durch Mischen von 1 Ltr. Eisessig und 1 Ltr. Wasser eine Probeflüssigkeit, die so gestellt wird, dass 2,2 cc. in

1) Berl. Ber. 11, 2216.
2) Berl. Ber. 11, 1526.
3) Berl. Ber. 10, 2034.
4) Berl. Ber. 11, 1412.
5) Compt. rend. 86, 1416.

Digitized by Google

einer Lösung von 1 cc. Oelsäure in 3 cc. Alkohol von 95° noch keine Fällung hervorbringen, ein weiterer Zusatz von 1/10 cc. dagegen die Oelsäure vollständig abscheidet. Die Eisessiglösung wird nun mit Alkohol in dem gefundenen Verhältniss (z. B. 220 zu 300) gemischt und zu der Lösung 1—2 gr. reine Stearinsäure in Spänen gegeben.

Oelsaures Wismuthoxyd wird nach Betty [1]) durch Erhitzen des Wismuthoxyds mit Oelsäure, erst bis nahe zum Siedepunkt, sodann längere Zeit auf 60°, als eine leicht schmelzende, pflasterähnliche Masse erhalten.

Versetzt man Isobutylacetylessigäther mit seinem gleichen Gewichte Eis und kühlt auf —20° ab, so erhält man nach Eug. Demarçay [2]) auf allmähligen Zusatz von Brom, wenn man Sorge trägt, dass die Temperatur nie über —5° steigt, **Heptilsäure**, im andern Fall Capronsäure und Glycolsäure (s. p. 214). Der monobromirte Aether wird in conc. überschüssiges, alkoholisches Kali eingetragen. Durch Ansäuern und Destilliren der vom Alkohol befreiten Flüssigkeit erhält man Capronsäure und Methylisobutylglycerinsäure. Das Kalksalz der erstern wurde mit $3H^2O$, das Barytsalz mit $2H^2O$ erhalten. Das Barytsalz der letztern krystallisirt wasserfrei in kleinen Nadeln, ebenso das Kalksalz, welches in der Wärme weniger löslich in Wasser ist als in der Kälte, wesshalb die bei 10° gesättigte Lösung beim Erhitzen zu einer Krystallmasse erstarrt. Die acide heptique, $3C^7H^{10}O^2+H^2O$, von der etwa ein Viertel der theor. Ausbeute erhalten wird, stellt, durch Umkrystallisiren gereinigt, glatte, mehrere Cm. lange Nadeln dar, die bei 151° schmelzen und nur unter Zersetzung sieden. Sie sind in kaltem Wasser wenig löslich; Barytsalz, leicht löslich, das in asbestähnlichen Nadeln krystallisirt, ist $C^{21}H^{30}BaO^7$, wonach die Formel der Säure eigentlich $C^{21}H^{32}O^7$ zu schreiben wäre. Allein Br oder PCl^5 zerstören diesen Atomcomplex und setzen das Molekül $C^7H^{10}O^2$ in Freiheit. Die Säure färbt sich mit Eisenchlorid blassbraun; Carbonate werden erst in der Hitze durch sie zersetzt. Die **Oxyheptilsäure** (acide oxyheptique) bildet sich reichlich und leicht durch Zersetzung des zweifach bromirten Aethers der Isobutylmethylglycerinsäure mittelst alkoholischen Kalis. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet sie silberfarbene, perlmutterglänzende Schuppen von 185° Schmelzpunkt und der Formel $3C^7H^{10}O^3+H^2O$. Phosphorchlorid gibt ein in Wasser unlösliches, bei 210° unter Zersetzung siedendes Oel, welches der Formel $C^7H^8OCl^2$ entsprechen dürfte; Ammoniak liefert ein bei 251° schmelzendes Amid, $C^7H^8O(NH^2)^2$. Absoluter Alkohol bildet mit dem Chlorid beim Erwärmen einen Aethyl-

---

1) Arch. Pharm. [3], 18, 471 (Pharm. J. and Transact. [3], 37, 470).
2) Compt. rend. 86, 1135.

äther, $C^7H^9O^3C^2H^5$, der bei 10 Cm. Druck bei 129—130°, bei Atmosphärendruck dagegen unter Veränderung bei 230—240° siedet. Löst man die Säure in viel Alkohol unter Vermeidung von Erwärmen und setzt Ammoniak zu, so erhält man beim Verdunsten feine Nadeln eines Amids $C^7H^9O^2NH^2$. In diesen Reactionen tritt die Gruppe $C^7H^{10}O^3$ auf, obgleich dieselbe noch nicht von ihrem Wasser isolirt werden konnte.

Durch Erhitzen des Undecylensäuredibromids mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 180° erhielt F. Krafft[1]) das Kaliumsalz einer neuen Säure, der **Undecolsäure**, $C^{11}H^{18}O^2$. Dieselbe schmilzt bei 59,5° und lässt sich im luftverdünnten Raume unzersetzt destilliren. In Aether, Alkohol und CS^2 ist sie leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Die krystallisationsfähigen, schwer löslichen Salze entstehen durch Sättigen der Säure mit Basen oder deren Carbonaten; untersucht wurden das Silbersalz $C^{11}H^{17}O^2Ag$, das Barytsalz $(C^{11}H^{17}O^2)^2Ba$, das sich in 212 Thln. Wasser von 15,5° löst, und das Kalksalz $(C^{11}H^{17}O^2)^2Ca + H^2O$. Durch Einwirkung von schmelzendem Kali entsteht eine bei 220—222° siedende, flüssige Fettsäure, die F. K. für identisch mit der Oenanthylsäure hält. Rauchende Salpetersäure gab schon bei niederer Temperatur eine bei 106° schmelzende Säure, die Azelaïnsäure (s. diese).

Unter den Oxydationsprodukten der **Stearolsäure** bei Einwirkung rauchender Salpetersäure fand Leonhard Limpach[2]), entgegen den Angaben von Overbeck[3]), die Azelaldehydsäure, $C^9H^{16}O^3$, nicht, sondern gibt als Produkte dieser Einwirkung an: Azelaïnsäure, Stearoxylsäure, Pelargonsäure und Nitrosopelargonsäure. Er arbeitete genau nach Overbeck's Vorschrift, indem er zu der aus Oelsäuredibromid durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnenen Stearolsäure tropfenweise rauchende Salpetersäure brachte. Aus dem Reactionsprodukt zog er mit kochendem Wasser die Azelaïnsäure aus (Schmp. 106°), sodann mit kochendem Alkohol die Stearoxylsäure (Schmp. 86°), wobei sich durch die Einwirkung des heissen Alkohols auf die Pelargonsäure etwas Pelargonsäureäthylester bildete. Die Mutterlauge der Stearoxylsäure enthält ein Gemenge von Pelargonsäure, wohl identisch mit der von Zincke und Franchimont aus dem Octylalkohol des Heracleumöls dargestellten Nonylsäure, und von einer Nitrosoverbindung dieser Säure, der von Chiozza entdeckten Stickoxydpelargonsäure, $C^9H^{16}(NO)^2O^2$.

Zur Erklärung der Wirkungsweise des **alkoholischen Kali's** bemerkt E. J. Maumené[4]), dass es ihm nun gelungen ist, das schon

1) Berl. Ber. 11, 1414.
2) Ann. Ch. 190, 294.
3) Ann. Ch. Ph. 140, 39.
4) Compt. rend. 86, 890.

früher [1]) von ihm beschriebene **Dihydrodédate de potasse** in genügender Menge darzustellen, um Analysen und Reactionen damit auszuführen. Auf diese Abh. sei verwiesen, ebenso auf eine solche von demselben Verf. [1]) über »Acidé diéhique« aus Zucker und $KMnO^4$.

Dijodaceton soll nach einer Angabe Maxwell Simpson's [2]) durch Entjodung **Acroleïn** geben. O. Völker [3]) fand in Wiederholung der Simpson'schen Versuche diese Thatsache nicht bestätigt. Weder CNAg, Ag^2O, HgO, noch Hg^2J^2 vermochten die erwartete Reaction zu bewirken; das Auftreten von Acrylsäure konnte nie beobachtet werden. Gegen die Annahme eines so nahen Zusammenhangs zwischen Aceton und Acroleïn spricht auch die vom Verf. mitgetheilte Thatsache, dass Acroleïndibromid, $C^3H^4OBr^2$, und Dibromaceton, $C^3H^4Br^2O$, zwei ganz verschiedene Körper sind. Zink und Eisessig bilden aus dem Dijodaceton wieder Aceton.

Scheinbare Bildung von **Crotonaldehyd** aus Acetylen s. p. 155.

Zweiatomige einbasische Säuren.

Die **Hydroxylirung** durch **directe Oxydation** scheint vorwiegend an solchen Wasserstoffatomen leicht zu erfolgen, die eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, durch deren Hydroxylirung mithin eine tertiäre Verbindung gebildet wird. Richard Meyer [4]) unterwarf zum Studium dieser Reaction die beiden isomeren Buttersäuren derselben. 10 gr. Isobuttersäure wurden in 200 Ccm. Natronlauge von 1,25 spec. Gew. gelöst und bei Siedetemperatur durch 22 gr. Kaliumpermanganat in 500 Ccm. Wasser oxydirt. Es wurde **Oxyisobuttersäure** erhalten, charakterisirt durch das schwer lösliche Zinksalz; der Schmelzpunkt der Säure war 78—79°. Das Silbersalz $C^4H^7AgO^3$ wurde ebenfalls dargestellt. Die Oxydation verläuft demnach in dem erwarteten Sinne. Ob bei der Oxydation der normalen Buttersäure ebenfalls Oxysäuren entstehen, konnte R. M. noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die von A. H. Church angegebene Methode der **Glycolsäure**-Darstellung gibt nach R. T. Plimpton [5]) nur geringe Ausbeute.

Eine neue Darstellungsart des **Aethylglycolates** theilen T. H. Norton und J. Tcherniak mit [6]). Man erhitzt Glycolid mit der äquivalenten Menge absoluten Alkohols in zugeschmolzenen Röhren auf 200°. Man öffnet die Röhren, sobald das Glycolid verschwunden

1) Bull. soc. chim. **30**, 99.
2) Ann. Ch. **188**, 100.
3) Ann. Ch. **192**, 89. Wien. Ber. **77**, 61.
4) Berl. Ber. **11**, 1787.
5) Berl. Ber. **11**, 516.
6) Compt. rend. **87**, 30; Bull. soc. chim. **30**, 109.

Digitized by Google

ist und scheidet durch Kaliumcarbonat den Aether ab. Derselbe siedet bei 155°; die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Durch Einwirkung von H^2S auf Glyoxylsäure bei Gegenwart von Ag^2O erhielt C. Böttinger [1]) **Mercaptanglycolsäure,** die einen bei 160° siedenden Aether lieferte, und eine in Blättern krystallisirende, das Verhalten der **Thiodiglycolsäure** zeigende Säure, deren Aether bei 260° siedete. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln.

Milchsäure liefert bei der Destillation mit Fünffach-Schwefelphosphor nach C. Böttinger [2]) neben einer Reihe flüchtiger, schwefelhaltiger Körper ein röthliches, leicht fliessendes Oel von der Zusammensetzung: S 39,61 %, C 39,19 %, H 5,54 %, also einigermassen dem geschwefelten Lactid entsprechend, doch glaubt C. B. nicht, dass der analysirte Körper in so nahen Beziehungen zu diesem steht.

Die Milchsäure ist nach den Untersuchungen von Georg Salomon [3]) ein nahezu constanter Bestandtheil des menschlichen Leichenblutes, fehlt dagegen im Aderlassblut meistens. Ihre Bildung dürfte sich höchst wahrscheinlich aus einer Zersetzung der Kohlehydrate des Blutes herleiten.

Die **Aethylenmilchsäure** von Wislicenus [4]) konnte E. Erlenmeyer [5]) (in Gemeinschaft mit F. Fischer und A. Lipp) nach dessen Verfahren nicht aus der Fleischmilchsäure erhalten. Die Synthese aus Aethylenchlorhydrin und Cyankalium in Alkokol und Behandeln mit HCl lieferte Hydracrylsäure und wenig Gährungsmilchsäure. Die Zersetzung des Aethylencyanhydrins mit Aetznatron lieferte, wie mit HCl, Hydracrylsäure, Acrylsäure und Salmiak, resp. Ammoniak. Auch das Kochen von acrylsaurem Natrium mit Natronhydrat, nach Linnemann's Angaben zur Aethylenmilchsäure führend, lieferte nur acrylsaures Natrium (Schmp. 143°). Da auch die Mutterlauge von der Darstellung der β-Jodpropionsäure aus der Hydracrylsäure mittelst HJ die erwartete Aethylenmilchsäure nicht lieferte, so bezweifelt E. vorläufig die Existenz einer zweiten Aethylenmilchsäure neben der Hydracrylsäure von Wislicenus.

Milchsäuretrichloräthylidenäther hat M. Nencki [6]) durch Erwärmen von äquivalenten Mengen Chloralhydrat mit syrupförmiger Milchsäure bis zur Lösung und Zusatz von einem dem angewandten Chloral gleichen Gewicht conc. Schwefelsäure dargestellt. Der Aether setzt sich beim Verdünnen mit H^2O zu Boden; er geht bei 218—220° (unter 714 Mm.) über. Die Darstellung ist leicht und ergiebig.

Zur Darstellung von **Tribrommilchsäure** empfiehlt O. Wal-

---

1) Berl. Ber. **11**, 1899.
2) Berl. Ber. **11**, 1358.
3) Z. phys. Ch. **2**, 65.
4) Ann. Ch. **167**, 353; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 146.
5) Ann. Ch. **191**, 261; Münch. Ber. 1877, 325.
6) J. pr. Ch. **17**, 239.

Digitized by Google

lach [1]) folgendes Verfahren: 500 gr. Bromalhydrat werden mit etwa 1 Kilo conc. Blausäure und 500 Cc. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. im Kolben mit aufrechtem Kühler 2 Tage im Wasserbad digerirt und die vom ausgeschiedenen Salmiak abgegossene Flüssigkeit wiederholt mit neuer Salzsäure digerirt. Die schliesslich bei möglichst niederer Temperatur zur Trockne verdampfte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und der Aether der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Säure scheidet sich in feinen, rosettenförmig gruppirten Nadeln ab. Sie ist, aus Chloroform umkrystallisirt, schneeweis und geruchlos; unreine riecht stechend und reizt zu Thränen; die Lösung der Säure bewirkt auf der Haut schmerzhafte Entzündungen. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 141—143°; die Formel ist $CBr^3CH\langle{}^{OH}_{COOH}$. Der Aethyläther ist fest und schmilzt bei 44—46°. Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Säure entsteht Bromalid.

Die von C. Schacht aus α-Chlorpropionsäure und die von C. Böttinger [2]) aus Brenztraubensäure erhaltene **Monosulfomilchsäure** sind nach letzterem identisch. Die Schacht'sche Säure war nach ihm nicht rein. Die Kalisalze stimmen ebenfalls überein. Es ist dies ein weiterer Beweis, dass die Brenztraubensäure eine Ketonsäure ist.

Oxyisobuttersäure s. pag. 193.

Thiooxybuttersäure und **Thiooxyvaleriansäure** erhielt E. Duvillier [3]) durch Behandeln von 1 Mol. der einfach gebromten Säuren mit 2 Mol. Kaliumsulfhydrat. Durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, stellten die freien Säuren ölige Flüssigkeiten von abstossendem Geruch dar, löslich in Alkohol und Aether, die Thiooxybuttersäure auch in Wasser. Von den einander sehr ähnlichen Salzen der beiden Säuren sind die Alkalisalze in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, schwieriger die der Erdalkalien, während die Salze der andern Metalle unlöslich sind. Beide Säuren, sowie ihre Salze zeigen die grösste Aehnlichkeit mit der Thioglycolsäure Claesson's [4]), sowie deren Salzen.

Normale Methyloxybuttersäure erhielt E. Duvillier [5]) durch Einwirkung von normalem Monobrombuttersäure-Aethyläther auf Natriummethylat, das in Holzgeist gelöst war, und gelindes Erwärmen. Man erhält nach dem Verjagen des Methylalkohols eine auf Wasser schwimmende, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit von 150—155° Siedepunkt, die in Holzgeist, Weingeist und Aether in

1) Ann. Ch. 198, 50.
2) Berl. Ber. 11, 1561.
3) Compt. rend. 86, 49.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 195.
5) Compt. rend. 86, 1026.

Digitized by Google

allen Verhältnissen löslich ist. Doch bildet sich auch etwas Methylester. Durch Verseifen des Esters und Behandeln mit Zinksulfat erhält man das in Alkohol lösliche Zinksalz, das beim Behandeln mit Schwefelammonium die freie Säure als eine ölige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit liefert, von saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Mit Aetzbaryt erhält man ein nicht krystallisirendes Salz, $(CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH(OCH^3)COO)^2Ba$, löslich in Wasser und Alkohol; bei 120° getrocknet nimmt es eine strahligkrystallinische Structur an. Durch doppelte Zersetzung mit löslichen Sulfaten erhält man die Methyloxybutyrate anderer Basen; sie sind sämmtlich unkrystallisirbar und in Wasser sowie in Alkohol löslich.

Oxyisobutylameisensäure, $C^4H^8(OH)COOH$, erhielten Ernst Schmidt und Rudolf Sachtleben [1]) durch Erhitzen der Bromisobutylameisensäure mit Kalihydrat, neben einem ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Aus der mit HCl angesäuerten Flüssigkeit wird die Oxysäure durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Es sind farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 82°; in H^2O, Alkohol und Aether leicht löslich. Die Salze besitzen geringe Krystallisationsfähigkeit. Oxyisobutylameisensaures Aethyl, $C^5H^9O^3(C^2H^5)$, durch Erwärmen des Silbersalzes mit C^2H^5J erhalten, siedet bei 175°; eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. PCl^3 wirkt in complicirter, der Reaction auf Milchsäureäther wahrscheinlich analogen Weise darauf ein. Beim Erhitzen der Säure und Destilliren des Produkts bei 220—240° spaltet sich Wasser ab: $C^5H^{10}O^3 = C^5H^8O^2 + H^2O$; der Körper $C^5H^8O^2$ ist wahrscheinlich das dem Lactid entsprechende **Valerolactid**; feine, weisse Nadeln, die bei 136° schmelzen. Eine Säure der Formel $C^5H^8O^2$ war nicht zu erhalten, so dass die ursprüngliche Absicht, von der Isobutylameisensäure zur Angelikasäure oder ihren Isomeren zu gelangen, sich nicht verwirklichen liess.

Durch Behandeln von normalem Monobrombuttersäureäthyläther mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung stellte E. Duvillier [2]) den Aethyläther der **normalen Aethyloxybuttersäure**, $CH^3CH^2\text{-}CHOC^2H^5\text{-}COOH$, dar. Derselbe ist eine zwischen 168 und 174° siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend, löslich in Alkohol und Aether. Durch Verseifung mit alkoholischem Kali erhält man daraus ein zerfliessliches Kaliumsalz: $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CHOC^2H^5\text{-}COOK$. Das durch Zinksulfat daraus zu erhaltende Zinksalz ist eine harzähnliche, unkrystallisirbare Masse, die beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff die in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether lösliche

1) Ann. Ch. 193, 106; Arch. Ph. [3], 13, 193.

2) Compt. rend. 86, 47.

Digitized by Google

Säure von schwachem Geruch und leicht saurem Geschmack liefert. Diese Aethyloxybuttersäure liefert ein lösliches Barytsalz, aus dem durch Doppelzersetzung mit Sulfaten oder durch Sättigen der Säure durch Carbonate Salze erhalten werden können, die sämmtlich sehr löslich sind. Das Silbersalz krystallisirt in Warzen; beim Erwärmen erleidet es Zersetzung und schwärzt sich sehr rasch am Lichte.

Aethyloxybuttersäure-Methylester erhielt Duvillier [1]) durch mehrtägiges Erhitzen des Natriumsalzes der Säure mit Jodmethyl und Methylalkohol im verschlossenen Gefässe auf 100°. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich; der Siedepunkt liegt zwischen 156 und 158°.

Auf ganz analoge Weise hat E. Duvillier [2]) ferner das äthyloxyvaleriansaure Aethyl, sowie die **Aethyloxyvaleriansäure** und ihre hauptsächlichsten Salze dargestellt. Das Zinksalz schmilzt in heissem Wasser ohne sich zu lösen, dagegen ist es in Aether löslich.

Glycolid (Glycolsäureanhydrid) stellten J. H. Norton und J. Tscherniak [3]) in beträchtlicher Menge dar durch Anwendung von wasserfreiem monochloressigsaurem Natrium. Sie lösten Natron in seinem 15fachen Gewichte absoluten Alkohols und fügten eine gesättigte weingeistige Lösung von Monochloressigsäure hinzu. Der entstehende Niederschlag ist reines, wasserfreies Natriummonochloracetat. Dasselbe wird in einem Trockenschranke in dünnen Schichten ausgebreitet und die Temperatur allmählig auf 150° gesteigert. Nach etwa 2 Tagen pulvert man die Masse und wäscht sie auf dem Filter mit Wasser. Glycolid bleibt zurück.

Seine Untersuchungen über **Chloralide** und **Bromalide** theilt O. Wallach [4]) nunmehr im Zusammenhang mit.

Glyoxylsäure aus bibromessigs. Silber s. pag. 177.

Glyoxal geht mit einem **Fäulnissfermente,** wie faulendes Fibrin oder Cloakenschlamm, und kohlensaurem Kalke in wässriger Lösung bei mittlererer Temperatur längere Zeit sich selbst überlassen in glycolsauren Kalk über. Hoppe-Seyler [5]) fand ferner, dass mit denselben Fermenten der **glyoxylsaure Kalk** in glycolsaures und oxalsaures Salz überging, während der **glycolsaure Kalk,** unter nicht sicher ermittelten Bedingungen, in kohlensauren Kalk und entweichende gasförmige Produkte zerfiel, wohl unter intermediärer Bildung von essigsaurem Kalk. **Fleischmilchsaurer Kalk** zerfällt unter den gleichen Bedingungen in äquivalente Mengen von essig-

1) Compt. rend. **87**, 931.
2) Compt. rend. **86**, 47.
3) Bull. soc. chim. **30**, 102; 109.
4) Ann. Ch. **193**, 15.
5) Z. phys. Ch. **2**, 1.

Digitized by Google

saurem und buttersaurem Salz. Die der Milchsäure homologen höheren Glieder der Reihe scheinen sich ähnlich zu verhalten; so liefert Leucinsäure bei der Fäulniss Capronsäure und Buttersäure.

Die Angaben von Perkin und Duppa [1]) über die Einwirkung von Anilin auf **Glyoxylsäure** kann C. Böttinger [2]) bestätigen und ergänzen. Anilin und syrupdicke Glyoxylsäure wirken so heftig auf einander ein, dass die Masse ins Kochen geräth und H^2O, CO^2 und Anilin entweichen. Bringt man Anilin zu einer verdünnten, wässrigen Lösung der Säure, so entsteht ein weisser, schnell hellgelb werdender Niederschlag, der endlich roth bis braun wird. Seine farblose Lösung in Ammoniak wird durch HCl gelb, dann roth. Seine Formel stimmt auf das Anilinsalz der Anilglyoxylsäure. Beim Kochen mit Wasser erfolgt unter Abgabe von Anilin und Kohlensäure die Bildung von Carbanilid.

Zweiatomige zweibasische Säuren.

Nach einer Notiz von Erémine [3]) vermag eine wässrige Lösung von **Oxalsäure** eine beträchtliche Menge **Ozon** aufzunehmen. Die Lösung scheint sich im Lichte besser zu halten als im Dunkeln.

Wird **Rubidiumalaun** (Kaliumfrei) (1 Aeq.) mit krystallisirter Oxalsäure (6 Aeq.) und der zur Lösung erforderlichen Menge Wasser gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit Rubidiumoxalat, $RbHC^2O^4 + H^2C^2O^4 + 2H^2O$, in Form durchsichtiger, flächenreicher, schön prismatischer, anscheinend trikliner Krystalle oder in Form durchscheinender, blättriger, vielfach verwachsener Krystallaggregate aus. Bei 100° werden die Krystalle trüb, in Folge Wasserverlusts; in der Siedhitze leicht in Wasser löslich gebrauchen sie bei 21° 47 Thle. Wasser zur Lösung. Aus diesem Oxalat lassen sich begreiflich leicht andere Rubidiumsalze darstellen (Stolba) [4]).

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf **Dibrombernsteinsäureäther** haben Ad. Claus und Fr. Calliess [5]), als Fortsetzung der früheren Untersuchungen des Erstern über die Einwirkung von Cyankalium auf organische Halogenverbindungen, Untersuchungen veröffentlicht. Als Endprodukt wurde, wie vorausgesehen, Bernsteinsäure erhalten, dagegen war es nicht möglich, das unzweifelhaft intermediär entstehende dicyanbernsteinsaure Kalium in genügender Reinheit zu erhalten, da unter Entweichen von Kohlensäure immer zugleich bernsteinsaures Ammonium gebildet wird.

1) J. pr. Ch. **104**, 406; Jahresb. 1868, 524.
2) Berl. Ber. **11**, 1559.
3) Bull. soc. chim. **29**, 536.
4) C.-Bl. 1878, **331**, aus Sitzungsb. d. böhm. Gesellsch. W. 1877.
5) Berl. Ber. **11**, 495.

Digitized by Google

Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure) erhielten Ad. Claus[1]) und Hörmann bei der Umsetzung von 1 Mol. Jodallyl mit 2 Mol. Cyankalium und Weingeist in Röhren bei höherer Temperatur. Nach dem Zersetzen des Cyanids mit Kali wird die Säure mit Aether ausgeschüttelt und durch Aether von einem hartnäckig anhängenden braunen Körper befreit. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen, prismatischen Krystallen, die charakteristisch zu froschfussförmigen Gruppen vereinigt sind. Der Schmelzpunkt ist 115°, der Erstarrungspunkt 87° (uncorr.). Bei raschem Erhitzen auf etwa 250° entsteht das Anhydrid und Wasser, beim langsamen Erhitzen auf ca. 200° dagegen Buttersäure und Kohlensäure, eine charakteristische und interessante Thatsache. Die neutralen Salze mit alkalischer oder erdiger Basis, sowie einige der schweren Metalle sind ausserordentlich leicht löslich, die meisten der schweren Metalle dagegen sehr schwer löslich; sie sind ebenso wie die sauren Salze wenig charakteristisch. Parallelversuche mit Brenzweinsäure aus Weinsäure ergaben in allen Punkten völlige Identität.

Normale Pyroweinsäure oder Trimethylendicarbonsäure, $CO^2H(CH^2)^3CO^2H$, erhalten aus Propylencyanür und rauchender Salzsäure und Abscheiden aus dem Barytsalz, schmilzt, wie Reboul[2]) angibt, bei 96,5° und siedet bei 299° (corr.); die destillirte Säure schmilzt bei 94—94,5°. 1 Theil Säure wird von 1,20 Thln. Wasser von 14° gelöst. Das entsprechende Chlorür, $COCl(CH^2)^3COCl$, wird durch Einwirkung von PCl^5 auf normale Pyroweinsäure erhalten. Es siedet bei 216—218° (corr.); es ist unbeständig und zersetzt sich selbst im verschlossenen Rohre allmählich. Der Aethylester der normalen Pyroweinsäure, $(CO^2C^2H^5)^2(CH^2)^3$, ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 21° das spec. Gew. 1,025 hat und bei 236,5—237° ohne Zersetzung siedet. Die normalen und sauren Salze werden durch ganze oder partielle Sättigung der Säure mit den betr. Carbonaten erhalten. Das Barytsalz, $C^5H^6O^4Ba + 5H^2O$, krystallisirt in schönen, seidenglänzenden Nadeln, selten in octogonalen Platten. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich dagegen in Alkohol.

Ueber ein neues Produkt der trockenen Destillation der Weinsäure, das **Dibrenzweinsäure-Keton**, macht C. Bourgoin[3]) folgende Mittheilungen. Bei der trockenen Destillation der Weinsäure bildet sich immer eine brenzliche Flüssigkeit in geringer Menge (etwa 1%) von penetrantem, unangenehmem Geruche. Es lassen sich daraus drei verschiedene Körper erhalten: 1) eine bei 230° siedende Flüssigkeit als Hauptproduct, 2) eine gegen 275° siedende Flüssigkeit

1) Ann. Ch. **191**, 37.
2) Ann. chim. phys. [3], **14**, 501.
3) Compt. rend. **86**, 674, u. Bull. soc. chim. **29**, 309.

Digitized by Google

und 3) eine schwärzliche, feste Masse, anscheinend aus den beiden vorigen durch molekulare Zusammenlagerung (Polymerisirung) entstanden. Die erstgenannte Verbindung stellt, durch fractionirte Destillation gereinigt, das Dibrenzweinsäure-Keton dar, eine neutrale Flüssigkeit, in Wasser äusserst wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, CS^2 und Chloroform. Sie riecht stark aromatisch, nicht unangenehm, an den Geruch gewisser Labiaten erinnernd. Das spec. Gew. liegt nahe bei 1. Die Analyse ergab als einfachste Formel C^4H^6O, während die Dampfdichte 5,18 (theor. 4,84) die Molekularformel $C^8H^{12}O^2$ liefert. Das Aceton absorbirt Brom in der Kälte; concentrirte Chromsäurelösung wirkt so lebhaft, dass die Flüssigkeit ins Kochen geräth. Eine Verbindung mit sauren Alkalisulfiten hat E. B. noch nicht erhalten.

Azelaïnsäure, $C^9H^{16}O^4$, erhielt F. Krafft [1]) bei der Oxydation der von ihm entdeckten Undecolsäure, $C^{11}H^{18}O^2$ (s. p. 192), durch rauchende Salpetersäure. Er hält dies Verfahren für sehr bequem und ausgiebig zur Gewinnung reiner Azelaïnsäure, wenn man die Einwirkung der HNO^3 nicht zu heftig werden lässt.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf **maleïnsaures** und auf **fumarsaures Silber** erhielt R. Anschütz [2]) das überraschende Resultat, dass die resultirenden Diäthyläther identisch waren. Beide zeigten denselben Geruch, den Siedepunkt 218,5° und die nämlichen Verseifungsprodukte. Aus den Kaliumsalzen wurden in beiden Fällen durch Zerlegung mit HCl Fumarsäure erhalten. In weiteren Versuchen will R. A. unternehmen, diese Umwandlung der einen Säure in die andere zu verfolgen und aufzuklären.

Zur Darstellung des **Chlormaleïnsäureäthyläthers** schlugen Ad. Claus [3]) und Franck folgendes Verfahren ein: 1 Thl. gepulverter Weinsäure wird mit 5,5 Thl. PCl^5 in einer Retorte gemischt, die Reaction durch Erwärmen auf etwa 140° beendet und dann Alkohol tropfenweise zugegeben. Das Produkt wird in Wasser gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdampfung des Aethyläthers geht der Ester über 200° über. Nach wiederholter Fractionirung stellt er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch und brennendem Geschmack dar; er erzeugt auf der Haut leichte Entzündung, der Dampf greift die Augen an. Das spec. Gew. bei 20° = 1,178, der Sdp. ist 243—245° (uncorr.) bei 375 Mm. In Alkohol und Aether ist er löslich, in Wasser unlöslich; gegen Säuren und Laugen ist er ziemlich widerstandsfähig.

Crotaconsäure nennt Claus [4]) eine der Itacon-Citracon- und

1) Berl. Ber. **11,** 1415.
2) Berl. Ber. **11,** 1644.
3) Ann. Ch. **191,** 80.
4) Ann. Ch. **191,** 68; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 204.

Digitized by Google

Mesaconsäure isomere Säure, die bei der Einwirkung von KCN auf Chlorcrotonsäure entsteht, und wie Claus[1]) und v. Wasowicz fanden, nach folgendem Verfahren am besten dargestellt wird: 2 Mol. KCN werden in möglichst wenig H^2O gelöst, 1 Mol. Chlorcrotonsäureäther zugegeben und Alkohol bis zur klaren Lösung zugesetzt. Nach 24stündigem Stehen wird das gebildete KCl abfiltrirt und das Filtrat auf dem Dampfbad zur völligen Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit 99%igem Alkohol ausgekocht und durch Aether ein körniges, weisses Kaliumsalz, das cyancrotonsaure Kalium ausgefällt. — Die Abscheidung dieser Säure aus ihren Salzen gelingt anscheinend nicht ohne Zersetzung; das Kalisalz liefert beim Zersetzen mit HCl saures crotaconsaures Ammonium $C^3H^4\begin{cases}COONH^4\\COOH\end{cases}$. Durch Zersetzen dieses Salzes mit einer stärkeren Säure erhält man somit Crotaconsäure. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; sie krystallisirt erst nach langem Stehen, die Lösung der einmal erhaltenen Krystalle aber rasch, so dass es scheint, als ob 2 Modificationen vorlägen. Die Krystalle schmelzen bei 119° und erstarren etwa bei 90° zu einer glasartigen Masse, die mit wenig Wasser befeuchtet wieder krystallinisch wird. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der Erden und Metalle schwer oder gar nicht löslich. Verf. haben die sauren Salze von NH^4 und K und die neutralen von K $\left(C^3H^4\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix} + H^2O\right)$, Ba, Ca, Mg, Fe, Zn, Pb, Ag dargestellt und theilweise genauer untersucht. Der **Crotaconsäure-Methylester**, $C^3H^4(COOCH^3)^2$, entsteht durch Umsetzung des Ag-Salzes mit CH^3J. Derselbe lässt sich nicht destilliren; der Rückstand vom alkoholischen Auszuge des Reactionsproduktes ist eine hellgelbe, bewegliche, bittere Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,14 bei 15° C; unlöslich in Wasser, Bei 140° zersetzt sich die Crotaconsäure unter lebhafter CO^2-Entwicklung; das noch nicht näher untersuchte Product ist von Xeronsäureanhydrid verschieden. HBr bildet ein Additionsprodukt, vermuthlich gebromte Aethylmalonsäure.

Citramalsäure stellte Th. Morawski[2]) nach der Carius'schen Methode mit einer Modification in Krystallen dar. Dieselbe schmolz bei 119°; ihre Salze von denen die des NH^4, Na, Ca, Ba, Mg, Zn, Pb und Ag dargestellt wurden, differiren etwas von den Carius'schen Angaben, dessen Substanz wohl nicht völlig rein war. So zersetzte sich die Säure von Carius bei 130—160° völlig, während M. die seine vollständig destilliren konnte; das Destillat bestand aus Wasser und

---

1) Arch. Pharm. [3], 13, 269. 2) Wien. Ber. 76, 670.

Digitized by Google

Citraconsäureanhydrid, ein Unterschied von der Glutonsäure Markownikoff's [1]) und der Itamalsäure von Swarts.

Drei- und mehratomige Säuren.

Bei längerer Aufbewahrung von **Glycerinsäure**, deren Lösung bei 100° eingedampft war, erhielt Sokoloff [2]) eine undeutlich krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $C^3H^4O^3$. Das Anhydrid der Glycerinsäure ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in langen Nadeln. Beim Erhitzen auf 250° tritt Zersetzung und der Geruch nach verbrennender Weinsäure ein.

Bei der Fäulniss des **glycerinsauren Kalks** erhielt Hoppe-Seyler [3]) ziemlich reinen essigsauren Kalk, nebst Entwicklung von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. **Weinsaurer Kalk** und **Citronensaurer Kalk** lieferten unter lebhafter Kohlensäureentwicklung Essigsäure und Buttersäure, das weinsaure Salz zugleich etwas Bernsteinsäure.

Zur Darstellung der **Tartronsäure** bediente sich Petrieff [4]) der Monobrommalonsäure, erhalten durch Reduction der wässrigen Lösung der Dibrommalonsäure. Die Reaction geht nicht glatt und die Ausbeute ist sehr gering. Die Monobrommalonsäure ist leicht löslich in Alkohol unter Bildung des sauren Aethylesters; aus Aether krystallisirt sie in dicken, kurzen, zerfliesslichen Nadeln. Die Salze, von denen das Ba- und Ag-Salz beschrieben werden, sind leicht löslich und gut krystallisirbar. Durch Ag^2O erhielt P. aus dieser Monobrommalonsäure die Oxymalonsäure, identisch mit der Tartronsäure von Dessaignes.

Ueber die synthetische **Pimelinsäure** [5]) machen A. Bauer und J. Schuler [6]) weitere Mittheilung. Die Säure wurde aus dem durch Waschen mit Aether gereinigten Kalksalze, $C^7H^{10}O^4Ca$, durch verd. H^2SO^4 abgeschieden. Sie wurde sodann in das Bleisalz und in das Silbersalz, $C^7H^{10}O^4Ag^2$, übergeführt und durch H^2S wieder abgeschieden. Sie stellte eine weisse, strahligbüschelig krystallisirte Substanz dar, die bei 104° schmolz und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich war. Die Krystalle sind prismatisch, während die Säure von Hlasiwetz und v. Grabowsky triklin ist. Auch in den Eigenschaften ihrer Salze, sowie in den mitgetheilten, übrigens wenig characteristischen Reactionen sind mehr oder minder be-

---

1) Ann. Ch. **182**, 347.
2) Bull. soc. chim. **29**, 376. Berl. Ber. **11**, 679.
3) Hoppe-Seyler, Z. phys. Ch. **2**, 1.
4) Berl. Ber. **11**, 415.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 200.
6) Wien. Ber. II. **77**, 289.

Digitized by Google

deutende Verschiedenheiten von der Säure von Hlasiwetz zu bemerken.

Erhitzt man **Aepfelsäure** mehrere Stunden mit verd. H^2SO^4 im Rohre auf 130°, so erhält man nach E. Erlenmeyer [1]) neben CO^2 Fumarsäure, Acetaldehyd und Ameisensäure. Letztere sind neben Acrylsäure, event. Gährungsmilchsäure (?) Zersetzungsprodukte der Fumarsäure.

Aepfelsäure aus **Fumarsäure** erhielt F. Loydl [2]) durch Erhitzen einer Mischung von 1 Th. Fumarsäure, 4 Thln. festem NaOH und 40 Thln. Wasser im Wasserbade. Die Säuren werden durch H^2SO^4 in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Die Aepfelsäure wird von der Fumarsäure durch freiwilliges Zerfliessen getrennt; die Ausbeute ist 60 % der angewendeten Fumarsäure. Die so erhaltene künstliche Aepfelsäure krystallisirt in harten, weissen Krusten, die mikroskopische Nadeln oder Säulen erkennen lassen. Sie ist etwas weniger zerfliesslich, als die natürliche Aepfelsäure. Die Säure ist optisch inactiv. Sie beginnt bei 132° zu schmelzen und ist bei 136° eine farblose Flüssigkeit. Bei 195° sublimiren kleine Nadeln, bei 199° tritt Zersetzung zu Wasser und Fumarsäure, ohne Bildung von Maleïnsäure ein. Die Salze, von denen Verf. eine Reihe beschreibt, stimmen im Allgemeinen mit denen der natürlichen Säure überein; die Kalksalze scheinen sich wesentlich anders zu verhalten. Ueber den Unterschied der verschiedenen Aepfelsäuren und namentlich der natürlichen von der künstlichen sollen fernere Versuche entscheiden.

β-Jodpropionsäureester, erhalten durch Sättigen einer Auflösung von 1 Thl. kryst. β-Jodpropionsäure in 3 Thln. Alkohol mit HCl, lieferte J. Wislicenus und L. Limpach [3]) beim Behandeln mit Natracetessigester synthetische **Glutarsäure.** Man wendet 1 Mol. des Esters und eine Lösung von 1 At. Na in etwa 1 Mol. Acetessigester und dem gleichen Volum Benzol an. Man erhält durch Fractioniren den Acetglutarsäureester als farbloses, schwach riechendes Oel vom Sdp. 271—272° und dem spec. Gew. 1,0505 gegen H^2O von 17,5° bei 14,1°. Durch Verseifen mit Kali, Fällen der Säure durch Kupfer und Zersetzen des Kupfersalzes mit H^2S erhält man die Glutarsäure oder (nach Markownikoff) normale Pyroweinsäure, $C^5H^8O^4$, als strahlig krystallinisch erstarrenden Syrup, vom Schmp. 96—97°. Das Zinksalz zeigte das von Lermontoff angegebene Ausfallen beim Erwärmen. Ganz analog erhielten Wislicenus und L. Limpach [4]) den α-Methylacetglutarsäureester durch Anwendung von

1) Münch. Ber. 1877, 323.
2) Ann. Ch. **192**, 80. Wien. Ber. II. **77**, 54.
3) Ann. Ch. **192**, 128.
4) Ann. Ch. **192**, 133.

Digitized by Google

Methylnatracetessigester und β-Jodpropionsäureester. Derselbe hat den Spdp. 280—281°; bei 20° das spec. Gew. 1,043 gegen H^2O von 17,5°. Es ist eine farblose Flüssigkeit. Durch Verseifen mit Kali wird die α-**Methylglutarsäure**, $CH^3_C^5H^7O^4$, als leicht löslicher, krystall. Körper vom Schmp. 76° erhalten. Das Zinksalz ist ähamorph; das Silbersalz, $CH^3_C^5H^5Ag^2O^4$, weiss, amorph und sehr beständig.

Als **Aethylidenhydratsuccinsäure**, $C^6H^{10}O^5$, bezeichnet Friedr. Gantter[1]) eine durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetsuccinsäureester erhaltene Säure, die der Aepfelsäure homolog und nach der Formel $CH^3_CHOH_CHCOOH_CH^2COOH$ zusammengesetzt ist. Sie ist syrupförmig; weitere physikalische Eigenschaften sind nicht angegeben.. Die Salze sind sehr schwer rein zu erhalten; das Calciumsalz, $C^6H^8CaO^5$, ist gummiartig, das Silbersalz, $C^6H^8Ag^2O^5$, weiss und sehr unbeständig. Beim Erhitzen der Säure auf 170—180° erhält man ein bei 65—66° schmelzendes Anhydrid, $C^6H^8O^4$ (?), in glänzenden, blättrigen Krystallen, die beim Kochen mit Wasser in die Säure übergehen. Es scheint auch Bernsteinsäure als Produkt der trockenen Destillation aufzutreten; nähere, bestimmende Untersuchung nicht möglich. Beim längeren Verweilen der Säure $C^6H^{10}O^5$ unter dem Exsiccator oder im Vacuum bildet sich ein Esteranhydrid, $C^6H^8O^4$, das leicht lösliche, stark saure Krystalle vom Schmelzpunkt 84—85° darstellt und dem die Constitution $CH^3_CH_O_CO_CH_COOH$ (mit Bindung zwischen den beiden CH) zukömmt; die Bildung dieser Verbindung entspricht der des Lactids aus der Milchsäure. Wasser führt bei längerem Kochen wieder in die ursprüngliche Säure über.

Die **Dioxymalonsäure**, erhalten aus der Bibrommalonsäure, ergab sich nach Petrieff[2]), durch das Studium ihrer Salze und ihres Diacetyläthers $C(C^2H^3O^2)^2(COOC^2H^5)^2$, mit dem Schmelzpunkt 145°, als zweibasisch und vieratomig und als identisch mit der Mesoxalsäure, deren Formel mithin ebenfalls $C(OH)^2(COOH)^2$ zu schreiben ist. Der Vf. erhielt daraus Oxymalonsäure, identisch mit der Tartronsäure Dessaignes'. Die Reduction der Dioxymalonsäure mit Na-Amalgam lieferte Petrieff[3]) keine bestimmten Resultate. Die erhaltenen Silbersalze stimmen auf keine der vermutheten Säuren; die von ihm erhaltene Säure stellte plattenartige, bei 150° schmelzende Krystalle dar.

Zur Bestimmung des **weinsauren Kalks** im rohen Weinstein empfiehlt A. Scheurer-Kestner[4]), die zu untersuchende Substanz

1) Inaug.Diss. Würzburg, 1878.
2) Bull. soc. chim. **29**, 368. Berl. Ber. **11**, 414.
3) Berl. Ber. **11**, 416.
4) Compt. rend. **86**, 1024; Bull. soc. chim. **29**, 451.

Digitized by Google

in Salzsäure zu lösen und die filtrirte Lösung durch Aetznatronlauge zu neutralisiren. Aus dieser Flüssigkeit wird durch Chlorcalcium die ganze Menge der Weinsäure als Calciumtartrat gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird calcinirt und der entstandene kohlensaure Kalk auf die gewöhnliche Weise titrirt. Wenn man das anwesende Kaliumbitartrat vorher durch eine titrirte Alkalilösung bestimmt, so hat man, wenn keine andern sauern Substanzen anwesend sind, nur die äquivalente Menge an Calciumtartrat von der Gesammtmenge abzuziehen, um den ursprünglich vorhandenen weinsauren Kalk zu finden.

Ueber den **Weinsteingehalt** der Weine hat M. Buchner [1]) eine Reihe von Versuchen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass ein geringer Weinsteingehalt noch keinen Schluss auf Wasserzusatz rechtfertigt und dass der Weinsteingehalt nicht in directer Beziehung zum Aschengehalte steht.

Zur Bestimmung von **Weinsäure** im rohen Weinstein empfiehlt Francesco Dotto-Scribani [2]) nachstehendes Verfahren: Eine abgewogene Menge (ca. 10 gr.) des Materials wird fein gepulvert in einer Porzellankapsel mit reiner Salzsäure digerirt. Die saure Lösung wird filtrirt und mit Kalkmilch neutralisirt, das weinsaure Calcium abfiltrirt, getrocknet und gewogen. 100 Thle. Calciumtartrat entsprechen 57,69 Thln. Weinsäure. Die Principien des Verfahrens sind leicht zu verstehen. Den Nachweis von freier Weinsäure im Wein führt Ad. Claus [3]) durch Eindampfen des Weines zur Syrupconsistenz und Ausschütteln mit Aether. Mit dem Rückstand der Aetherlösung oder besser mit dessen alkoholischem Auszuge wird mittelst alkoholischem, essigsaurem Kalium die Weinsteinprobe gemacht. Der käufliche, »absolute« Aether löst etwa 1,3 % Weinsäure. Die von Nessler angegebene Methode zum Nachweis freier Weinsäure ist nach A. Cl. unbrauchbar.

Synthetische Traubensäure, bei 198° nach dem Entwässern schmelzend, lieferte W. Staedel und Fr. Gail [4]), nicht verwitternde Krystalle des triklinen Systems, die mit denen der natürlichen Traubensäure vollkommen übereinstimmten. Aus der Lösung des Natriumammoniumsalzes der synth. Säure krystallisirten anfänglich stets grosse monokline Krystalle ohne hemiëdrische Flächen aus, die optisch inactiv waren, während die hemiëdrische Flächen zeigenden Krystalle erst aus der Mutterlauge der erstern erhalten wurden. Natürliche Traubensäure zeigte das nämliche Verhalten.

H. Macagno [5]) theilt Bestimmungen des **Traubenzuckers** und

1) Dingl. pol. J. 228, 168.
2) Gaz. ch. it. 8, 511.
3) Z. anal. Ch. 17, 314.
4) Berl. Ber. 11, 1752.
5) Ch. News 37, 3.

Digitized by Google

Weinsteinsauren Kaliums in Rebenblättern mit. Seine Experimente zeigen, dass diese Bestandtheile hauptsächlich in den oberen Blättern Frucht tragender Zweige gebildet werden, und dass die Zuckerbildung bis zur Reife der Trauben zu-, nachher aber abnimmt.

Durch Einwirkung einer Lösung von 1 Thl. KCN in 2 Thln. H^2O auf 1 Thl. Chlormaleïnsäureäther und so viel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht (6—8 Thle. von 90%), in der Kälte und Kochen des Produkts mit KOH, Zersetzen mit H^2SO^4 von 70% und Ausschütteln mit Aether erhielten Ad. Claus[1]) und Franck ein Gemenge von **Aethenyltricarbonsäure** mit Dicyanbernsteinsäure und Bernsteinsäure. Dieselbe Reaction bewirkt Salzsäure. Es scheint zunächst das K-Salz der Chlormaleïnsäure und sodann durch Substitution des Cl durch CN und Addition von HCN eine Dicyanbernsteinsäure gebildet zu werden, die durch Oxydation einer Cyangruppe in Monocyanäthenyltricarbonsäure übergeht. Die mitgetheilten Analysen bilden keinen strengen Beweis für diese Auffassung, die aber immerhin die wahrscheinlichste ist und ausführlich erörtert wird.

Tricarballylsäure, $C^6H^8O^6$, erhielt Gustav Miehle[2]) auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Monochloressigester auf die Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureäthylesters. Der so erhaltene Acettricarballylsäureester liefert bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser fast nur Produkte der Säurespaltung, nämlich Essigsäure und Tricarballylsäure, während die Keton-CO^2-Spaltung, die Acetglutarsäure erwarten lässt, höchstens in sehr geringem Masse stattfindet. Die so erhaltene Tricarballylsäure, aus dem Bleisalz durch H^2S abgeschieden, bildet wasserhelle, kurze, harte Prismen des rhombischen Systems, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, schwieriger in Aether, angenehm sauer schmecken und bei 158° (178?) schmelzen. Das Silbersalz, $C^6H^5Ag^3O^6$, ist ein weisser, flockiger, bald körnig werdender Niederschlag, der auf Zusatz von NO^3Ag zum Ammoniaksalz der Säure entsteht. —

Aus einem körnigen Niederschlage, der sich in einem Verdampfapparate einer ungarischen Zuckerfabrik (Nagy-Surany) gebildet hatte, gelang es Edmund O. v. Lippmann[3]) eine Säure darzustellen, die unzweifelhaft **Tricarballylsäure** war, wenn auch der Schmelzpunkt 160,6 (uncorr.) nicht ganz genau ist (158°). Elementaranalyse und Silbergehalt des Silbersalzes stimmten völlig befriedigend. Verf. hat seither die Säure nicht mehr aus den Rüben erhalten können.

---

1) Ann. Ch. **191**, 80.
2) Ann. Ch. **190**, 322.
3) Berl. Ber. **11**, 707.

Digitized by Google

Im Safte unreifer Maulbeeren fanden Wright und Patterson[1]) **Citronensäure**, und zwar in einem Liter des Saftes 26,85 Gr. Citronensäure.

Eine Beimengung von Weinsäure zu Citronensäure erkennt man nach Cailletet[2]), wenn man 1 gr. der Säure mit 10^{cc} einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat schüttelt. Bei einem Gehalt von Weinsäure wird die Flüssigkeit mehr oder minder dunkelbraun gefärbt.

Schon früher hatte Sarandinaki gefunden, dass beim Erhitzen einer Lösung von **citronensaurem Ammoniak** in zugeschmolzenen Röhren und nachherigem Abdampfen ein blaugrüner Körper gebildet wird, und glaubte, dass sich auf dieses Verhalten ein qualitativer Nachweis der Citronensäure gründen lasse. A. Sabanin und N. Laskowsky[3]) haben nun die Methode auf ihre Empfindlichkeit geprüft und gefunden, dass 0,010 gr. Citronensäure immer, 0,005 gr. dagegen nur manchmal angezeigt wurden. Man erhitzt 0,010 gr. der Säure mit 2—3 Cc. Ammoniak in zugeschmolzenen Kölbchen etwa 6 Stunden auf 110—120° und verdampft in kleinen Porzellanschälchen. Nur Aconitsäure gab ähnliche Färbung, die andern Pflanzensäuren dagegen nicht, so dass auch in Fruchtsäften die Citronensäure so nachgewiesen werden kann, freilich erst nach einem etwas umständlichen Abscheidungsverfahren, das näher mitgetheilt wird.

Ueber die Wirkungsweise des **citronsauren Ammoniums** beim Auflösen von Metalloxyden hat Ed. Landrin[4]) Versuche angestellt. Er fand, dass bei der Lösung von Kalk, Baryt und Strontian das Ammoniumcitrat lediglich die Rolle eines Lösungsmittels spielt, während in andern Fällen die lösende Wirkung auf die Bildung von Doppelsalzen zurückzuführen ist. So fand er das Magnesiumdoppelsalz zusammengesetzt nach der Formel: $(C^6H^5O^7)^2Mg(NH^4)^4 + 2H^2O$. Es ist weiss, löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, luftbeständig und ohne den bittern Geschmack der Magnesiumsalze. Ed. L. bezeichnet es als zweifach Ammonium-Magnesiumcitrat. Mit Aluminiumoxyd erhielt er ein Salz $C^{12}H^{11}O^{15}(NH^4)^4Al^2$ (?). Er stellte ferner dar:

das Eisensalz, $C^{12}H^{11}O^{14}(NH^4)^4Fe^2 + 4H^2O$,
» Biammonium-mangancitrat, $(C^6H^5O^7)^2Mn(NH^4)^4$,
» » -nickelcitrat, » » Ni » $+ 4H^2O$,
» » -kobaltcitrat, » » Co » $+ 4H^2O$,
» » -kupfercitrat, » » Cu » $+ H^2O$.

Es unterscheiden sich diese Doppelsalze von der Lösung des Kalk's,

1) Berl. Ber. **11**, 152.
2) Z. anal. Ch. **17**, 499 (aus Polytechn. Notizbl. **28**, 95). Arch. Ph. [3] **13**, 468.
3) Z. anal. Ch. **17**, 73.
4) Compt. rend. **86**, 1336.

Digitized by Google

Baryt's und Strontian's in Ammoniumcitrat auch dadurch, dass sie die phosphorige Säure nicht mehr fällen.

In Wiederholung der Versuche von Crum-Brown liess Robert Heinzelmann[1]) 1 Thl. **Schleimsäure**, 10 Thle. Jodwasserstoffsäure und Phosphor 2 Tage bei 140° auf einander einwirken. Das Filtrat vom Röhreninhalte gab an Aether fast Nichts ab. Der gesammte Inhalt der Röhre wurde destillirt. Es ging mit den H^2O-Dämpfen ein bei 80° schmelzender, weisser Körper über, der nicht in genügender Menge erhalten werden konnte. Alkohol zog aus dem Destillationsrückstande einen in Blättchen krystallisirenden Körper, der vielleicht Dehydroschleimsäure war, aus. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit überschüssiger HBr wurden gelbe, nadelförmige Krystalle einer Säure erhalten, die durch Ueberführen in das Bariumsalz von unangegriffener Schleimsäure befreit wurden. Die durch HCl freigemachte Säure hat die Formel $C^6H^4O^6$; sie enthält 3 Mol. H^2O weniger als die Schleimsäure und wird deshalb vom Verf. **Dehydroschleimsäure** genannt. Die Salze, von denen Verf. das des Ba, Ca und Ag dargestellt hat, werden durch Kochen der betr. Carbonate mit der freien Säure oder durch doppelte Umsetzung der Salze erhalten. Der **Dehydroschleimsäureäthyläther**, $C^6H^2(C^2H^5)^2O^6$, wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit HCl erhalten in schönen, farblosen, rhombischen Säulen vom Schmp. 47°. Die Dehydroschleimsäure ist demnach eine zweibasische und, wie der Versuch ergab, auch zweiatomige Säure. In höherer Temperatur zersetzt sie sich glatt in Brenzschleimsäure und Kohlendioxyd.

Ketonsäuren.

Der Schwefelwasserstoff wirkt nach Böttinger[2]) auf die **Aldehydsäuren** und **Ketonsäuren** in der Weise ein, dass er in erster Linie wechselzersetzend wirkt, in zweiter aber reducirend auftritt. So liefert H^2S mit Brenztraubensäure einen schneeweissen Körper, $C^3H^4SO^2 + C^3H^4O^3$, der mit conc. HJ in Schwefelmilchsäure übergeht. Analog verhält sich die Glyoxylsäure. Acetaldehyd mit H^2S behandelt, erleidet einen Umtausch von O gegen S. Es entstehen die Verbindungen ($C^2H^4O + C^2H^4S$) und C^2H^4S, sehr unbeständig und zur Polymerisation geneigt; bei derselben findet Wärmeentbindung statt. Leitet man H^2S in eine wässerige Aldehydlösung, die Jod suspendirt enthält, so verwandelt sich der Aldehyd, nach Umwandlung des Jod's in HJ, in den polymeren, festen **Sulfaldehyd**, ein Verfahren,

1) Ann. Ch. 193, 184.

2) Berl. Ber. 11, 2203.

Digitized by Google

das sich zur Darstellung desselben vorzüglich eignet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160° wird der feste Sulfaldehyd neben andern Produkten in ein farbloses, nach Aethyldisulfid riechendes Oel zerlegt, das beim Erhitzen mit Wasser und Zinkstaub eine aufgeschwollene Masse bildet, die beim Erwärmen mit H^2SO^4 Ströme von **Mercaptan** entbindet. Die Methode ist zur Darstellung von Mercaptan sehr zu empfehlen.

Eine verbesserte Darstellungsmethode für **einfach** und **zweifach organisch substituirte Acetessigester** theilen Max Conrad und Leonhard Limpach[1]) mit. Man löst die der abgewogenen Estermenge entsprechende Natriummenge in dem zehn- bis zwölffachen Gewichte käuflichen, absoluten Alkohols, gibt nach erfolgter Abkühlung des Natriumäthylates den Acetessigester und unmittelbar darauf die Halogenverbindung des einzuführenden organischen Restes zu. Unter Abscheidung von Natriumhaloïd verläuft die Reaction mehr oder minder energisch; manchmal ist Abkühlen und allmählicher Zusatz des organischen Haloïd's geboten, manchmal muss man durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützen. Sobald die deutlich alkalische Reaction verschwunden ist, destillirt man den grössten Theil des Alkohol's ab, löst das Natriumhaloïd durch Zusatz von Wasser und fractionirt das obenauf schwimmende Oel. Schmierige Nebenprodukte werden nur in Spuren erhalten. Die mitgetheilten Belege sind höchst befriedigend; auch KOH in Alkohol lässt sich verwenden, freilich nicht mit dem gleich günstigen Erfolge, wie Natriumäthylat.

Bei der Spaltung organisch **substituirter Acetessigester** durch Alkalien verlaufen nach J. Wislicenus[2]) zwei Zersetzungen nebeneinander. Die Produkte der einen sind Ketone, Alkohol und kohlensaures Salz, die der andern Essigsäure und das Salz einer zweiten organischen Säure. J. W. hat das Mengenverhältniss, in dem diese beiden Reactionen nebeneinander verlaufen, festgestellt. Durch Anwendung einer bestimmten Menge titrirten Alkali's und Zurücktitriren des überschüssigen, sowie des gebildeten Carbonat's wurde das Verhältniss der beiden Reactionen bestimmt. **Acetessigester** lieferte beim Behandeln mit Alkalien (Kali) neben Weingeist, Aceton und kohlensaurem Kalium nur essigsaures Salz; **Aethylacetessigester** neben kohlensaurem nur buttersaures und essigsaures Salz; **Diäthylacetessigester** neben kohlensaurem Kalium und Diäthylketon nur die Salze der Essigsäure und Diäthylessigsäure. Es ergab sich aus den angestellten, quantitativen Zersetzungen, dass die Spaltung des Estermolekül's in 2 Moleküle organischer Säuren um so mehr vor-

1) Ann. Ch. **192**, 153. 2) Ann. Ch. **190**, 257.

Digitized by Google

wiegt, je concentrirter die angewendete Kalilösung ist und je höher sich die Concentration der Kalilösung nach dem Ablauf der Reaction erhält. Es scheint dies darin zu liegen, dass beim Zusammentreffen einzelner Alkalimoleküle mit Estermolekülen zunächst Verseifung unter Bildung des Kalisalzes der betr. Ketonsäuren stattfindet und sodann erst Spaltung dieser Salze in kohlensaures Salz und Keton unter dem Einflusse des freien Alkali's. Beim Zusammentreffen einzelner Estermoleküle mit mehreren Kalimolekülen tritt dagegen neben der Verseifung gleichzeitig Spaltung des Kohlenstoffkerns der Ketonsäure ein. Es ergeben sich für die Praxis dieser Spaltung folgende Sätze: 1) Soll aus einem Acetessigesterderivate hauptsächlich das Keton dargestellt werden, so kocht man mit überschüssigem Barytwasser oder sehr verdünnter Alkalilauge. 2) Will man dagegen aus einem organisch substituirten Acetessigester neben Essigsäure die zweite organische Säure erhalten, so muss man möglichst concentrirte alkoholische Kalilösung in möglichst bedeutendem Ueberschusse anwenden. Bei gleichen Bedingungen liefert der Monäthylacetessigester stets in dem grössern Betrage Keton und Kohlensäure, während der Diäthylacetessigäther relativ am reichlichsten in 2 Mol. organischer Säuren zersetzt wird. Analog verläuft die Reaction bei dem **Methyl-, Dimethyl- und Allylacetessigester,** indem verdünntere Kalilauge oder Barytwasser auch hier die Ausbeute an Keton und Carbonat steigert. Dagegen liefert der Methylacetessigester weniger CO^2 und Keton und mehr Säuren als der Dimethylacetessigester. Letzterer zeigt nahezu dieselben Spaltungsverhältnisse, wie der Aethylacetessigester, der die gleiche Molekulargrösse besitzt. Die Resultate der quantitativen Versuche sind tabellarisch zusammengestellt ausführlich mitgetheilt; eine wirkliche Gesetzmässigkeit lässt sich zur Zeit noch nicht daraus ableiten.

Brenztraubensäure und Phosphorpentachlorid wirken unter beträchtlicher Temperaturerhöhung aufeinander ein, wobei Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd und wohl auch Acetylchlorür entweichen. Aus dem Reactionsprodukt wurde zwischen 100° und 130° eine grössere Fraction eines Gemenges von Phosphoroxychlorid und dem Chloride der α-Dichlorpropionsäure erhalten. H. Beckurts und R. Otto[1]) erhielten hieraus durch langsames Eintragen in Alkohol und Abscheiden mittelst wässriger Kochsalzlösung eine zwischen 155° und 160° siedende, obstartig riechende Flüssigkeit, die durch Verhalten und das Ergebniss der Analyse sich als der Aethyläther der α-Dichlorpropionsäure erwies. Das durch Schütteln mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak erhaltene Amid stellte vierseitige

1) Berl. Ber. 11, 389.

Digitized by Google

Tafeln dar und zeigte den Schmelzpunkt 116°. Ueber die Natur des in der Retorte nach Abdestilliren der ersten Fraction zurückbleibenden, beträchtlichen Rückstandes vermögen die Vff.' zur Zeit noch nichts Bestimmtes anzugeben.

Constitution der **Brenztraubensäure**, s. α-Dichlorpropionsäure.

Die Synthese der **Brenztraubensäure** ist L. Claisen und J. Shadwell[1]) geglückt. Sie erwärmten Acetylcyanid, das nach Hübner's Verfahren dargestellt war (durch Erhitzen von Chloracetyl mit Cyansilber in zugeschmolzenen Glasröhren) vorsichtig mit Salzsäure. Versetzt man Cyanacetyl, das durch Eiswasser sorgfältig gekühlt ist, allmählich mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure von 1,20 spec. Gew., so erhält man das Amid der Acetylameisensäure, CH^3-CO-NH^2, in klaren, dicken Prismen oder Tafeln, die bei 124—125° schmelzen, aber schon von 100° ab in flachen Prismen sublimiren. Erwärmt man das Amid mit einem geringen Ueberschuss verdünnter HCl auf dem Wasserbade, so erhält man die Säure als ein zwischen 155° und 165° siedendes, dickflüssiges Liquidum von 1,2403—1,2600 spec. Gew., das bei —18° nur zähflüssig wird. Die Ag-, Na- und Ba-Salze zeigen Uebereinstimmung mit den Salzen der Brenztraubensäure. Die Lösung der Säure lieferte mit Eisenvitriol oder Eisen die charakteristische, dunkelrothe Färbung. Auch die Bibrombrenztraubensäure wurde mit allen Eigenschaften daraus erhalten. Somit dürfte die Constitution der Brenztraubensäure als Acetylameisensäure, unterste Ketonsäure, CH^3-CO-COOH, genügend festgestellt sein.

Verbindungen der **Brenztraubensäure** mit den **Sulfiten der Alkalien** und **alkalischen Erden** hat C. Clewing[2]) dargestellt. Sie sind beständig und einander in ihrem Verhalten sehr ähnlich. Das Salz der Brenztraubensäure mit neutralem Kaliumsulfit ist fest. Salz I und II (s. unt.) entsprechen den Verbindungen der sauren Alkalisulfite mit Aldehyden und Ketonen, in den übrigen ist die saure Eigenschaft der Brenztraubensäure noch bemerkbar; sie sind theilweise den von Debus mit Glyoxylsäure erhaltenen völlig gleich zusammengesetzt. C. Cl. hat folgende Verbindungen dargestellt und beschreibt sie näher: $C^3H^4O^3 \cdot HSO^3Na$, $C^3H^4O^3 \cdot HSO^3K$, $C^3H^3NaO^3 \cdot HSO^3Na \cdot H^2O$, $2[C^3H^3NaO^3 \cdot HSO^3Na] \cdot 3H^2O$, $C^3H^3KO^3 \cdot HSO^3K \cdot H^2O$, $2[C^3H^3O^3 \cdot Ca \cdot SO^3H] \cdot 3H^2O$, $C^6H^6O^6Ca + 4(C^3H^3O^3 \cdot Ca \cdot HSO^3) \cdot 24H^2O$, $(HSO^3)^2Ca + 4(C^3H^3O^3 \cdot Ca \cdot HSO^3) \cdot 24H^2O$, $2(C^3H^3O^3 \cdot Sr \cdot HSO^3) \cdot 5H^2O$, $C^3H^3O^3 \cdot Ba \cdot HSO^3$.

Bei der Einwirkung von **Zink** und **Jodallyl** auf **Acetessigester** entsteht nach Otto Hoffmann[3]) neben Diallyl noch Allylacet-

1) Berl. Ber. 11, 620, 1563.
2) J. pr. Ch. 17, 241.
3) Inaug.-Diss. Würzburg, 1878.

Digitized by Google

essigester, $C^4H^4O^3(C^3H^5)(C^2H^5)$, und **Diallylacetessigester**, $C^4H^3O^3(C^3H^5)^2(C^2H^5)$, von denen der erstere, wie auch Zeidler[1]) fand, beim Destilliren theilweise in Kohlensäure und Allylaceton zerfällt. Durch secundäre Wirkung des nascirenden Wasserstoffs auf überschüssiges Allyljodür entsteht ausserdem Propylen. **Diäthylacetessigester** bildet unter denselben Verhältnissen den von Frankland und Duppa beschriebenen Diäthylessigsäureäthylester (Sdp. 151°). Es findet mithin die Saytzeff'sche Reaction bei diesen substituirten Estern keine Anwendung.

Nitrosoacetessigäther wurde von Victor Meyer und J. Züblin[2]) dargestellt durch Versetzen einer Lösung von Acetessigäther in 1 Mol. verdünnter Kalilauge mit 1 Mol. KNO^2 und Extraction der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung mit Aether. Die ölige Flüssigkeit wird durch Einwerfen einiger Krystalle desselben Körpers zum Krystallisiren gebracht und aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt. So entstehen harte glasglänzende Säulen, die in Alkohol, Aether, Chloroform äusserst leicht, in Wasser schwieriger löslich sind; die farblosen Krystalle lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe. Sie schmelzen bei 52—54° und zersetzen sich beim Destilliren vollständig. Die Analyse ergibt die Formeln: $CH^3\text{-}CO\text{-}C[N(OH)]\text{-}COOC^2H^5$ (Oxymidoacetessigäther) oder $CH^3\text{-}CO\text{-}CH(NO)\text{-}COOC^2H^5$ (Nitrosooacetessigäther). Die Verff. sind für die letztere Formel als die wahrscheinlichere, namentlich weil Chloracetyl nicht auf den Körper einwirkt, während dasselbe auf die Aethylnitrolsäure, eine wahre Oxymidosäure, mit äusserster Lebhaftigkeit reagirt.

Sulfurylchlorid wirkt nach F. Allihn[3]) auf **Acetessigäther** lebhaft ein und zwar entstehen je nach der Menge der angewandten Substanzen verschiedene Produkte. Wendet man 2 Mol. Sulfurylchlorid auf 1 Mol. Acetessigäther an, so entsteht unter Entweichen reichlicher Mengen SO^2 und HCl der **Acetdichloressigäther.** Er stellt eine farblose, zu Thränen reizende, zwischen 205 und 208° siedende Flüssigkeit dar. Nimmt man dagegen auf 1 Mol. des Acetessigäthers nur 1 Mol. Sulfurylchlorid, so erhält man den **Acetmonochloressigäther** als farblose Flüssigkeit von 1,19 spec. Gew. bei 14° und 193—195° Siedepunkt. Der Acetmonochloressigäther spaltet sich auf Zusatz alkoholischer Kalilauge fast ausschliesslich in organische Säuren, wie die Analyse des erhaltenen monochloressigsauren Kaliums bestätigte.

Ueber die Derivate der **Azobenzolacetessigsäure**, wie die **Azophenylacetessigsäure** fortan genannt werden soll, hat Jul. Zü-

1) Inaug.-Diss. Würzburg, 1875.
2) Berl. Ber. 11, 320.
3) Berl. Ber. 11, 567.

Digitized by Google

blin[1]) Untersuchungen veröffentlicht. Die Salze erhielt er durch Umsetzung aus dem Kalisalz, das durch Neutralisiren der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali dargestellt wird. Das Kaliumsalz, $C^{10}H^9N^2O^3K$, bildet hellgelbe Blättchen; bei 190° zersetzt es sich vollständig. Das Silbersalz, $C^{10}H^9N^2O^3Ag$, ist ebenfalls hellgelb, wenig lichtempfindlich und zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung. Ausserdem sind Salze mit Ba, Pb, Cu dargestellt. Den **Azobenzolacetessigsäure-Aethyläther**, $C^{10}H^9N^2O^3 \cdot C^2H^5$, erhielt Z. durch wiederholtes Umkrystallisiren des bei der Darstellung der Säure auftretenden rothen Harzes aus Alkohol als harte, glasglänzende, honiggelbe Krystalle von 59,5° Schmelzpunkt. Durch Verseifung mit KOH erhält man daraus sehr leicht die freie Säure.

p-**Azotoluolacetessigsäure**, $C^6H^4\langle{}^{CH^3}_{N^2-CH\langle{}^{CO-CH^3}_{COOH}}$ hat Jul. Züblin[2]) durch Einwirkung von p-Diazotoluolnitrat auf Acetessigäther in alkalischer Lösung dargestellt. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Gestalt orangegelber, lebhaft glänzender Nadeln von erheblicher Länge. Sie schmilzt bei 188—190°. Alkalien lösen mit gelber Farbe, Säuren fällen wieder aus. Auch die Salze dieser Säure gleichen denen der vorigen völlig. Der p-**Azotoluolacetessigäther**, $C^{11}H^{11}N^2O^3 \cdot C^2H^5$, wird analog dem Azobenzolacetessigäther erhalten. Er gleicht ihm in Aussehen und Eigenschaften; sein Schmelzpunkt liegt bei 74°.

Die Darstellung der **Acetopropionsäure** geschieht nach Max Conrad[3]) leicht durch Erhitzen von Acetsuccinsäureester mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die bei 235—245° übergehende Fraction des Reactionsprodukts besteht aus der Säure; bei 200—210° geht Acetopropionsäureester über. Auch kann man verdünnte Schwefelsäure zur Zersetzung verwenden. Die **Levulinsäure** stellte er durch Erwärmen von 500 gr. Zucker mit 1 Lit. Wasser und 250 gr. roher Salzsäure dar, indem die sich bildenden humusartigen Stoffe entfernt, die Flüssigkeit eingedickt und mit Aether extrahirt wurde; der Rückstand der ätherischen Lösung gab die zwischen 230—250° siedende Levulinsäure. Als Beweis der Identität beider dient die Gleichheit der Schmelz- und Siedepunkte (239° uncorr.), des spec. Gew. (1,135 bei 15°), sowie auch des Brechungsexponenten und des Dispersionsvermögens ($[n]_D = 1,4449$ und 1,4452; $\delta^n = 0,0064$). Auch Calcium- und Silbersalz stimmen ebenfalls überein. Die Idendität beider Säuren ist somit kaum mehr zu bezweifeln.

1) Berl. Ber. **11**, 1417.
2) Berl. Ber. **11**, 1419.
3) Berl. Ber. **11**, 2177.

Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf das **Bromid des Isobutylacetylessigäthers** hat Eug. Demarçay[1]) Untersuchungen angestellt. Es verlaufen eine Reihe von Reactionen neben einander, als deren Produkte genannt werden: Isobutylketon, ein bei 145° siedender Körper, ferner Essigsäure, Capronsäure, acide heptique, $3C^7H^{10}O^2 + H^2O$ (s. pag. 191), Isobutylmethylglycerinsäure, $C^2H^3O(CH^3)O(C^4H^9)$ COOH; ferner entsteht hiebei noch acide oxyheptique, $3C^7H^{10}O^3 + H^2O$, Glycolsäure und eine kleine Quantität von nicht näher untersuchten, »klebrigen, braunen« Säuren. E. D. glaubt, dass vielleicht auch Isobutylerythrinsäure entsteht, behält sich jedoch noch ein Urtheil auf Grund neuer Untersuchungen vor. Er kommt zu dem Schlusse, dass die monosubstituirten Aether der Acetylessigsäure mit alkoh. Kali Säuren der Reihe $C^nH^{2n-4}O^2$ geben, dagegen die bisubstituirten bei der Einwirkung von Kali die betr. Essigsäure und Glycolsäure.

Isobutylacetessigester erhielt Wilhelm Rohn[2]) durch Einwirkung von Natracetessigester auf Isobutyljodür bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade. Es ist ein farbloses, bei 217—218° siedendes Oel von schwachem Geruche und dem spec. Gew. 0,951 bei 17,5°. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser findet eine Spaltung in Kohlensäure und Isamylmethylketon statt; das reine Keton ist eine leicht bewegliche, nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die bei 142—144° (uncorr.) siedet und bei 17,2° das spec. Gew. 0,8175 hat. Mit saurem Natriumsulfit gibt es weisse, perlglänzende Krystalle. Die bei der Verseifung des Isobutylacetessigesters mittelst Barytwasser neben der Keton-CO^2-Spaltung hergehende Säurespaltung liefert Essigsäure und Isobutylessigsäure (Isocapronsäure), $(CH^3)^2$_CH _CH^2_CH^2_COOH, bei 198,6—199,8° (corr.) siedend. Verf. gibt am Schlusse seiner Arbeit eine tabellarische, vergleichende Zusammenstellung der Eigenschaften der bekannten Hexylsäuren und ihrer wichtigsten Verbindungen.

Die Einwirkung von Natrium auf **Aethoxacetsäureäthylester** hat Conrad[3]) in Wiederholung der Arbeit von Geuther und Wackenroder[4]) studirt. Er erhielt durch Auflösen von Na in dem mit Benzol verdünnten Aether und Zusatz von 50%iger Essigsäure ein bei 245° übergehendes Oel, für das er mit Geuther die Formel $C^{10}H^{18}O^5$ annimmt. Er glaubt, diesen Körper als **Aethoxacetyläthoxacetsäureester**, $CH^2(OC^2H^5)$_CO_CH(OC^2H^5)_$COOC^2H^5$, bezeichnen zu können. Mit Eisenchlorid gibt diese Verbindung eine schön violette Färbung; sie löst Na und gibt eine unlösliche Baryt-

1) Compt. rend. **86**, 1085.
2) Ann. Ch. **190**, 305.
3) Berl. Ber. **11**, 58.
4) Jen. Zeitschr. **8**, 121.

Digitized by Google

verbindung. Durch Kochen mit Säuren wird sie zerlegt unter Entweichen von CO^2; Alkalien geben äthoxacetsaures Salz.

α-Methylacetsuccinsäureester, $C^{11}H^{18}O^5$, erhielt G. Kressner[1]) durch Auflösen von Natrium in mit Benzol vermischtem Acetsuccinsäureester. Zu der heissen Lösung des Natracetsuccinsäureesters wurde Jodmethyl (1 Mol. auf 1 At. Na) gegeben und durch Wasser der Ester abgeschieden. Er stellt ein farbloses, schwach riechendes Oel von 1,067 spec. Gew. und 263° Sdp. dar. Durch Verseifen des α-Methylacetsuccinsäureesters mit alkoholischem Kali erhielt er neben Essigsäure und β-Acetobuttersäure, Methylsuccinsäure, d. h. gewöhnliche Brenzweinsäure vom Schmp. 111,5°. Sie wurde ausserdem durch die Analyse des Ba- und Ag-Salzes identificirt.

α-β-Dimethylacetsuccinsäureester erhielt Fr. Hardtmuth[2]) durch Auflösen von Na in dem β-Methylacetsuccinsäureester (spec. Gew. bei 27° = 1,061 gegen H^2O von 17,5°) und Kochen mit Jodmethyl, als ein farbloses, schwach riechendes Oel vom Sdp. 270—272° und 1,057 spec. Gew. bei 27° gegen Wasser von 17,5°. Nach seiner Entstehungsweise muss seine Formel sein: $CH^3\text{–}CO\text{–}C(CH^3)\Big\langle{}^{CH(CH^3)\text{–}COOC^2H^5}_{COOC^2H^5}$.
Verseifen mit alkoh. Kali liefert eine Säure, deren Silbersalz die Formel $C^6H^8Ag^2O^4$ hat und die bei 165—167° schmilzt. Sie ist krystallinisch; ihre Formel $C^6H^{10}O^4$. Sie ist als symmetrische Dimethylsuccinsäure aufzufassen. Ausserdem bildet sich Essigsäure und wohl auch Acetopentylsäure, $C^7H^{12}O^3$, die jedoch nicht genügend rein erhalten werden konnte.

Durch Umsetzung von Natracetsuccinsäureester mit Aethyljodür erhielt Carl Huggenberg[3]) den **α-Aethylacetsuccinsäureester,**

$$\begin{array}{l}CH^3\text{–}CO\text{–}(C^2H^5)C\text{———}CH^2\\ \qquad\qquad\quad\; | \qquad\quad |\\ \qquad\qquad COOC^2H^5\,COOC^2H^5\end{array}$$

als ein farbloses, schwach riechendes Oel, das bei 263—265° destillirt. Er reagirt mit Na^2 nicht und unterscheidet sich dadurch sehr bemerkenswerth von dem β-Ester von Clowes[4]) (Sdp. 262°), der dasselbe mit stürmischer Heftigkeit löst. Alkoholische Kalilösung verseift und gibt neben Essigsäure und einer nicht untersuchten Ketonsäure (β-Acetopentylsäure) Aethylsuccinsäure, $COOH\text{–}CH^2\text{–}CH(C^2H^5)COOH$, in feinen, warzig verwachsenen Prismen vom Schmp. 98°, die leicht löslich sind. Die Salze der Alkalien und alkal. Erden sind meist nicht krystallisirbar; das Ca-Salz wird in farblosen Prismen erhalten. Das Silbersalz $C^6H^8Ag^2O^4$ ist ein weisses, am Licht recht beständiges Pulver. Den

1) Ann. Ch. **192**, 137.
2) Ann. Ch. **192**, 142.
3) Ann. Ch. **192**, 146; s. auch Jahresb. f. r. Ch. 1875, 171.
4) Berl. Ber. **8**, 1208; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 171.

Digitized by Google

Aethylsuccinsäureäthylester, $C^6H^8(C^2H^5)^2O^4$, erhält man durch Erhitzen von 4 Thln. (gr.) Säure mit 2,5 gr. absol. Alkohol und einigen Tropfen conc. H^2SO^4 als ein bei 222—225° destillirendes, farbloses Oel.

Diacetsuccinsäureester, $C^8H^8O^6(C^2H^5)^2$, erhält George H. U. Harrow [1]) durch Zusatz der berechneten Jodmenge in ätherischer Lösung zu Natracetessigester, der mit reinem Aether zum dünnen Brei zerrührt ist. Die ätherische Lösung wird vom Jodnatrium abfiltrirt und hinterlässt den Ester in glänzenden, schönen Tafeln und Blättchen, die bei 78° schmelzen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt einerseits Spaltung in Aethylalkohol und Carbopyrotritarsäureäthylester ein, der mit Wasser rasch wieder in Alkohol und Carbopyrotritarsäure zerfällt; andererseits bildet sich Kohlensäure, Alkohol und Pyrotritarsäureäthylester.

Acettricarballylsäureester, s. Tricarballylsäure pag. 206.

α-Methylacetglutarsäureester, s. Glutarsäure pag. 203.

Pyrotritarsäure (Uvinsäure), $C^7H^8O^3$, erhielt George H. U. Harrow [2]) durch Verseifen des aus Diacetsuccinsäureester erhaltenen Aethylesters derselben und Umkrystallisiren aus Aether in grossen, nadelförmigen Prismen, die bei 135° schmolzen. (Wislicenus und Stadnicki geben 134,5, Böttinger für die Uvinsäure 134° an). Eine charakteristische Reaction auf die Pyrotritarsäure ist die schön kirschrothe Färbung, die eintritt, wenn man einige Körnchen der Säure auf einem Uhrglase mit zwei Tropfen rauchender Salzsäure und hierauf mit etwa 6 Tropfen conc. Schwefelsäure vorsichtig und schwach erwärmt. Die Constitution der Pyrotritarsäure stellt G. H., obiger Bildungsweise entsprechend, als $CH^3\text{-}CO\text{-}CH(COOH)\text{-}CH{=}C{=}CH^2$) dar. Die Salze der Pyrotritarsäure werden leicht durch einfache oder doppelte Umsetzung erhalten. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich; es krystallisirt als $C^7H^7NaO^3 + 2H^2O$. Das Silbersalz, $C^7H^7AgO^3$, erhält man aus siedendem Wasser in rosettenförmig gruppirten Nadeln, die etwas über 100° in Silber und sublimirende Pyrotritarsäure zerfallen. **Pyrotritarsäureäthylester**, $C^7H^7(C^2H^5)O^3$, bildet sich beim Kochen des Diacetsuccinsäureesters (s. oben) mit verd. Schwefelsäure. Harrow beschreibt ihn als eine farblose, stark anisartig riechende Flüssigkeit, die bei 208—209° siedet; sie ist etwas schwerer als Wasser. Beim Verseifen mit Natronlauge liefert der Ester die Pyrotritarsäure (Uvinsäure). Er lässt sich auch aus pyrotritarsaurem Silber und Aethyljodür erhalten. **Carbopyrotritarsäure**, $C^8H^8O^5$, erhielt Harrow beim Kochen des Diacetsuccinsäureesters mit verd. H^2SO^4. Sie krystallisirt in zarten,

---

1) Inaug.Diss. Würzburg 1878. 2) Inaug.Diss. Würzburg 1878.

Digitized by Google

schwer in Wasser löslichen Nadeln, die bei 230—231° schmelzen. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Silbersalz, $C^8H^7AgO^5$, kann aus kochendem Wasser in mikroskopischen Nädelchen erhalten werden, die beim Erhitzen in Silber und sublimirende Säure zerfallen. Der **Carbopyrotritarsäure-Aethylester,** $C^8H^7(C^2H^5)O^5$, wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl im Rohre auf 100° erhalten. Er bildet schön seidenglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 81°. Er besitzt saure Eigenschaften; Natronlauge löst und Schwefelsäure scheidet aus der Lösung wieder ab. Die Carbopyrotritarsäure wird durch schmelzendes Aetzkali in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten; beim Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure-Anhydrid und Pyrotritarsäure. Ihre Entstehung und ihr Zerfall deuten auf die Constitutionsformel $CH^3\text{-}CO\text{-}CH(COOH)\text{-}CH\text{-}C{=}CH^2$ (CO–O verbunden mit CH und C)

Zur Aetherification der **Pyroschleimsäure** empfehlen Rob. Schiff und G. Tassinari [1]), die Säure in ihrem gleichen Gewichte absoluten Alkohols zu lösen, mit HCl zu sättigen und nach 12 Stdn. den Alkohol abzudestilliren. Zur Darstellung des Bromadditionsproduktes wird der Aether in Essigsäure gelöst und 1 Mol. Brom zugegeben. **Brenzschleimsäuretetrabromid,** $C^5H^4Br^4O^3$, wird erhalten, wenn trockene Bromdämpfe auf Brenzschleimsäure einwirken. Das Rohprodukt wird aus wasserfreiem Aether unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt und bildet dann farblose Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, von heissem Wasser aber unter Entwicklung von CO^2 und HBr heftig zersetzt werden. Beim Erhitzen auf 159—160° C schmilzt der Körper unter Zersetzung, während eine neue Säure in schönen Nadeln sublimirt, die aus heissem Wasser leicht umzukrystallisiren sind. Bei 180° schmelzen sie unter Zersetzung; die Analyse ergab P. Tönnies [2]) C 28,7 %; H 1,5 %; Br 40,8 %. Näheres scheint er noch nicht ermittelt zu haben. Durch Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung wurde, unter Entwicklung von Kohlensäure und HBr, Bibrombernsteinsäure erhalten. **Brenzschleimsäureäthertetrabromid** erhielt P. Tönnies durch Einwirkung von trockenem Brom auf Brenzschleimsäureäther. Es wurden nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform farblose Krystallaggregate erhalten, für die die Analyse die Zusammensetzung $C^5H^3Br^4O^3C^2H^5$ ergab. Der Körper schmilzt bei 46—48° und regenerirt sich beim Erhitzen oder der Einwirkung von Reductionsmitteln sehr leicht zu Brenzschleimsäureäther. Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Tetrabromid der Brenzschleimsäure gab P. Tönnies **Dibrombrenzschleimsäure,** $C^5H^2Br^2O^3$. Sie krystallisirt aus

1) Gaz. ch. it. 8, 298; Berl. Ber. 11, 1840. 2) Berl. Ber. 11, 1088.

heissem Wasser in farblosen, kleinen Schuppen, die bei 184—186° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirbar sind. Die Säure ist höchst beständig; Chromsäurelösung greift selbst beim Kochen nicht an, $AgNO^3$ und rauchende Salpetersäure entziehen beim Kochen das Brom erst nach einiger Zeit. **Monobrompyroschleimsäure** bildet sich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Bromadditionsprodukt des Pyroschleimsäureäthers, erhalten durch Einwirkung eines Mol. Brom auf den in Eisessig gelösten Aether. Robert Schiff und G. Tassinari[1]) erhielten so die Säure in weissen, sehr leicht sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Bei dieser Reaction entsteht nebenbei noch eine andere, anscheinend bromfreie Säure, der vielleicht die Formel C^4HO_COOH zukommt. Dieselbe ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich; ihre Reindarstellung ist den Vff. bis jetzt noch nicht gelungen.

Eine der Brompyroschleimsäure isomere Säure, die bei 180° schmilzt, haben Schiff und Tassinari[2]) bald darauf erhalten. Dieselbe bildet glänzende Schuppen, die in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind. Die bei 156—157° schmelzende Säure geht bei längerem Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in die bei 180° schmelzende über.

Ueber die **Mucobromsäure** machen O. R. Jackson und H. B. Hill[3]) eine vorläufige Mittheilung. Sie zersetzten eine gewogene Menge der nach Limpricht's Methode erhaltenen Säure mit Barythydrat und fingen die gasförmigen Produkte in Ammoniak und ammoniakalischer Cu-Lösung auf. Sie bestimmten die Menge des entstandenen Bariumcarbonats, des schwerlöslichen Barytsalzes, des entwichenen Broms und des in der Kupferlösung zurückgehaltenen Kohlenwasserstoffs. Bei Anwendung von 5—6 Mol. Barythydrat auf 1 Mol. Mucobromsäure war die Ausbeute an Barytsalz die grösste. Dasselbe lieferte beim raschen Eindampfen zarte, atlasglänzende Nadeln. Das durch Umsetzung mit Bleiacetat erhaltene Bleisalz ergab bei der Analyse die Zusammensetzung des malonsauren Blei's, $C^3H^2O^4Pb$, und lieferte, mit H^2S zersetzt, die freie Säure in rhombischen, blätterigen Tafeln von dem Schmelzpunkt 131,5—132°. In der Mutterlauge fand sich neben Brombarium ameisensaurer Baryt. Die von Schmelz und Beilstein[4]) erhaltene Muconsäure wäre also Malonsäure. Bestimmtere Angaben versprechen sie bei Fortsetzung ihrer Versuche. Die Darstellung der Mucobromsäure wird nach O. R. Jackson und H. B. Hill[5]) weit ergiebiger, wenn man das Brom rasch und ohne

1) Berl. Ber. 11, 842.
2) Gaz. chim. it. 8, 297; Berl. Ber. 11, 1840.
3) Berl. Ber. 11, 289.
4) Ann. Ch. Ph. Suppl. 3, 280.
5) Berl. Ber. 11, 1671.

Digitized by Google

zu kühlen zu der Pyroschleimsäure fliessen lässt und die Flüssigkeit noch 1/4 Stunde im Sieden erhält. Von den Salzen haben die Vff. das Baryt- und das Silbersalz dargestellt. Ersteres bildet weisse, rhombische Täfelchen der Formel $Ba(C^4HBr^2O^3)^2$. Das Silbersalz erhält man aus der Lösung des Kalksalzes durch Zusatz von Silbernitrat. Es bildet feine verfilzte Nadeln, die rasch dunkeln und sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzen; ihre Formel ist $Ag(C^4HBr^2O^3)$. Den **Mucobromsäure-Aethyläther** erhält man durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl und Ausfällen mit Wasser. Er bildet weisse, rhombische Säulen, die bei 50—51° schmelzen und in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind. Ihre Formel ist $C^4HBr^2O^3 \cdot C^2H^5$. Durch Erwärmen mit überschüssigem Phosphorpentabromid auf 110—115° geht die Muconsäure in **Brommucobromsäure** über, lange, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, bei 53—54° schmelzend, von der Zusammensetzung $C^4HBr^3O^2$. Dieselbe löst sich, wenn man sie in alkoholischer Lösung in verdünntes Barytwasser eintropfen lässt, unter tief indigoblauer Färbung, die in Grün und endlich in Röthlichgelb übergeht, unter Bildung eines gelben Niederschlags. Die Bildung der Mucobromsäure lässt auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe schliessen; bestätigt wird dies durch die bei Einwirkung von Acetylchlorid entstehende Verbindung: $C^4HBr^2O^3 \cdot C^2H^3O$, lange verzweigte Nadeln vom Schmelzpunkt 53—54°. Trägt man 1 Mol. Mucobromsäure in 1/2 Mol. Barythydrat ein, so erhält man ein in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, den (β?) dibromacrylsauren Baryt: $Ba(C^3HBr^2O^2)^2$. Das Silbersalz, $AgC^3HBr^2O^2$, bildet lange, breite Nadeln, das Bleisalz, $Pb(C^3HBr^2O^2)^2$ breite, rhombisch blättrige Krystalle. Die aus dem Barytsalz durch HCl abgeschiedene Säure hatte den Schmelzpunkt 83—84°; sie bildet kleine rhombische, fast geruchlose Säulen, die stark blasenziehend wirken. Mit Wasser schmilzt sie zu einem farblosen, erstarrenden Oele. Ueberschüssiges Barytwasser liefert beim Kochen malonsauren und kohlensauren Baryt nebst Entwicklung von Bromacetylen. Durch Versetzen des Filtrates vom dibromacrylsauren Baryt erhält man eine in monoklinen Prismen krystallisirende, bei 104° schmelzende Substanz, die sich am besten aus heissem Benzol umkrystallisiren lässt. Sie ist wahrscheinlich ein Gemenge von Dibromacrylsäure und Brompropiolsäure. Kohlensaurer Baryt fällt neben dibromacrylsaurem Baryt ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Bariumsalz, das in kleinen Nadeln krystallisirt und annähernd zu brompropiolsaurem Baryt passende Zahlen gab. Mit Silbernitrat erhält man ein Silbersalz, das mit Wasser erwärmt noch unter 100° unter reichlicher Kohleabscheidung heftig detonirt, trocken bei 75° verpufft. Einen bestimmten Schluss auf die Constitution der

Digitized by Google

Mucobromsäure ziehen die Vff. noch nicht; wenn die Dibromacrylsäure die β-Säure ist, so ergäbe sich die Formel: $CBr^2{=}C{=}C{<}^{OH}_{COOH}$.

In einem Eisessig, der sich auf Zusatz von Anilin prachtvoll roth färbte, hat Victor Meyer [1]) die Anwesenheit von **Furfurol** constatirt und zwar, wie er durch colorimetrische Versuche feststellte, etwa 0,108 gr. Furfurol im Liter.

Ueber das **Pyroxanthin,** erhalten durch Einwirkung von Kalilauge auf einen das Furfurol im Nachlaufe von Holzgeist begleitenden Körper [2]) hat H. B. Hill [3]) weitere Untersuchungen angestellt. Er erhielt es aus Alkohol umkrystallisirt in feinen, glänzenden orangegelben Nadeln mit bläulichem Schimmer; aus kochendem Benzol in rothgelben, grossen, monoklinen Prismen, aus Eisessig in platten, sternförmig gruppirten Nadeln. Die Verbrennung lieferte ihm die Formel $C^{15}H^{12}O^3$. Zinkstaub und Eisessig, der mit etwas Alkohol verdünnt ist, geben beim Kochen mit Pyroxanthin eine amorphe, weisse Masse, die höchst wahrscheinlich **Hydropyroxanthin** ist. — **Dibrompyroxanthin,** $C^{15}H^{10}Br^2O^3$, erhielt H. B. Hill durch Erwärmen der vorigen Verbindnng mit wasserhaltigem Phenol oder Kochen mit Alkohol und gepulvertem Antimon. Dagegen gelang es ihm bis jetzt noch nicht, durch directes Bromiren des Pyroxanthins diese Bromstufe zu erhalten. Das Dibrompyroxanthin bildet schöne, hochgelbe Nadeln des monoklinen Systems. In heissem Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich. Conc. Schwefelsäure löst in der Kälte mit prächtig rein blauer Farbe. Brom in CS^2 bildet damit wieder das Tetrabromid. **Dibrompyroxanthintetrabromid,** $C^{15}H^{10}Br^2O^3 \cdot Br^4$, erhielt H. B. H. durch Auflösen von Pyroxanthin in mit CS^2 verdünntem Brom, als kleine glänzende, weisse Nadeln, die sich schon unter 100° unter Schwärzung zersetzen. Es ist in Aether und CS^2 sehr schwer löslich, leichter in kochendem Benzol. Verdünntes Brom wirkt nicht mehr ein; Bromdämpfe geben bei längerer Einwirkung dunkelrothe, noch nicht rein erhaltene Produkte.

1) Berl. Ber. **11**, 1870.
2) Berl. Ber. **10**, 936; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 135.
3) Berl. Ber. **11**, 456.

Organische Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Verbindungen.

Amine.

Ammoniak auf Trichloroxyvaleriansäureäther: vrgl. Trichlorvaleriansäureamid.

Einwirkung von Glycerin auf salzsaure **Aminbasen** vgl. unter Trimethylamin.

Verbindungen der **Amine** mit Ferrocyanwasserstoffsäure (E. Fischer[1]). Die primären und secundären Basen der Fettreihe bilden mit Ferrocyanwasserstoff leicht-, die tertiären und die Ammoniumbasen relativ schwer lösliche saure Salze; es lässt sich darauf unter Umständen eine Methode zur Trennung und Reinigung z. B. der Methyl-Basen begründen. Triäthylaminferrocyanid, $[(C^2H^5)^3N]H^4FeCy^6$, farblose glänzende an der Luft blau werdende Blättchen. Mit KOH wird die Base wiedergewonnen. — Tetramethylammoniumferrocyanid $[(C^2H^5)^4N]^2H^2FeCy^6 + 2H^2O$, ähnlich. (Dabei wird das H^4FeCy^6 durch $CuSO^4$, das Filtrat durch BaO^2H^2 gefällt u. s. w.) — Aehnliche Verbindungen aromatischer Amine: siehe diese.

Methylamin findet sich nach E. Schmidt[2]) in Mercurialis annua und perennis neben viel NH^3 und sehr wenig **Trimethylamin.** Es ist identisch mit dem von E. Reichardt[3]) in genannten Pflanzen aufgefundenen »Mercurialin«, welches E. R. als davon verschieden beschrieben hatte. Verglichen wurden die freien Basen, die salzsauren, die schwefelsauren, oxalsauren Salze, die Platin- und Golddoppelsalze, endlich die durch Oxaläther und durch KCNO entstehenden Produkte. Sulfat und Oxalat sind leicht krystallisirbar (nach Würtz nicht).

Vorschrift zur Darstellung von **Methylamin** aus Coffeïn: E. Schmidt[4]).

Beim Eintragen von Nitrosylsilber in salzsaures **Methylamin** entsteht unter Abscheidung von AgCl eine farblose Lösung, wohl

1) Ann. Ch. 190, 184.
2) Ann. Ch. 193, 73.
3) J. pr. Ch. 104, 301.
4) Ann. Ch. 193, 76.

Digitized by Google

von untersalpetrigsaurem Methylamin, welche sich unter stürmischer Gasentwickelung beim Erwärmen zersetzt. Dabei tritt Methylamin auf. (W. Zorn [1])).

Chloräthylsulfosaures Methylamin $CH^2ClCH^2SO^3H.NH^2CH^3$, beschreibt E. Dittrich [2]). (Siehe Methyltaurin.)

Das Vorkommen von **Mono-, Di-** und **Trimethylamin** in rohem Holzgeist, welches C. Vincent [3]) nachgewiesen hat, wird von E. Schmidt [4]) im Gegensatz zu Letzterem auf die Einwirkung von NH^3 auf CH^4O zurückgeführt.

Dieselben Basen sind von E. S. [5]) (ebenso wie die entsprechenden Verbindungen der Aethylreihe) durch Kochen der methyl-(äthyl)-schwefelsauren Salze mit wässrigem Ammoniak (20%) gewonnen worden.

Die Beobachtungen Linnemanns [6]), dass beim Destilliren von methyl- oder äthylschwefelsaurem Kali mit Liebigschem KCN **Mono-, Di-** und besonders **Triamine** entstehen, erklärt C. Schmidt [7]) durch den von ihm angestellten Versuch, dass methyl- oder äthylschwefelsaures Kali bei der trockenen Destillation mit kohlensaurem Ammoniak beträchtliche Mengen sowohl primärer als tertiärer Aminbasen liefern.

Analog entstehen **Aethylamin** und »höher substituirte Ammoniake« nach H. Köhler [8]) bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Baryt, Ammoniumsulfat und BaO, aber nur in geringer Menge. H. K. [9]) hat dieselbe Base ferner in kleinen Mengen beim Erhitzen von $NH^2_Hg^2_Cl$ oder $NH^2_Hg_Cl$ in C^2H^5Cl-strom, sowie bei Einwirkung von trockenem NH^3 auf »entstehendes« Natriumalkoholat und beim Schmelzen von NH^4Cl mit $NaOC^2H^5$ erhalten.

Aethylamin und Glycolid erzeugen miteinander **Glycoläthylamin**. T. H. Norton und J. Tscherniak [10]).

Glycolphenylamin $CH^2OH\ CONHC^6H^5$. Aus Anilin und Glycolid. Lange prismatische Nadeln oder Prismen, Schmp. 108°. Im gleichen Gewicht Wasser von 100°, in 17,5 Theilen bei 20° löslich Löst Silberoxyd auf. T. H. Norton und J. Tscherniak [11]).

Aethoxyäthylamin aus Aethylglyconitril vgl. letzteres.

Dimethyläthylcarbinolamin, identisch mit Wurtz's Isoamylamin, erhielt W. Rudneff [12]) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Dimethyläthylessigsäure.

---

1) Berl. Ber. 11, 2217.
2) J. pr. Ch. 18, 63.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 238.
4) Berl. Ber. 11, 733.
5) Ann. Ch. 193, 13.
6) Ann. Ch. Ph. 148, 252.
7) Berl. Ber. 11, 733.
8) Berl. Ber. 11, 1926.
9) Berl. Ber. 11, 2093.
10) Bull. soc. chim. 30, 104.
11) Bull. soc. chim. 30, 104.
12) Berl. Ber. 11, 1938.

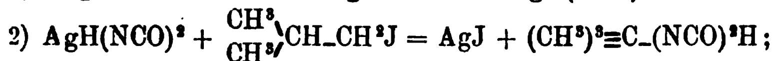
Digitized by Google

Trimethylcarbinolamin, $(CH^3)^3C_NH^2$ (Boh. Brauner[1])). Bekanntlich hat Linnemann[2]) aus Isobutyljodid durch Erhitzen mit Silbercyanat und Destillation des entstehenden in Aether unlöslichen Doppelsalzes von AgJ und C^4H^9NCO mit KOH nicht Isobutylamin, sondern Trimethylcarbinolamin erhalten. A. W. Hofmann[3]) hingegen bekam »wesentlich Isobutylamin.« In vorliegender Wiederholung von L.'s Arbeit durch B. B., bei welcher sorgfältig gereinigtes Isobutyljodür verarbeitet wurde, ergaben sich neben viel NH^3 und Isobutylen durch sorgfältiges Fraktioniren Trimethylcarbinolamin aus 700 gr. C^4H^9J 18,5 gr., Sdp. 45—47°) und Isobutylamin (9,5 gr., Sdp. 65—67°).

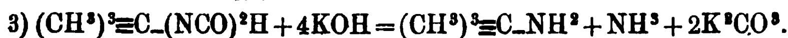
Trimethylcarbinolamin, Corrig. und reduc. Siedepunkt: 46,°4. Sp. Gew. bei 0° 0,7155, bei + 15° 0,7004. Chlorhydrat Schmp. 270—280°; charakteristische Volumausdehnung beim Erstarren (auf das 4-fache). Platinsalz: Ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit; lange schwertförmige monokline Prismen, vielleicht Combin. von OP ∞ Pm Pm + P. Verwittert. Sulfat: sechsseitige zugespitzte, nicht zerfliessliche Krystalle. Nitrat: sehr zerfliesslich; salpeterähnlich. Oxalat: lange Prismen (Oxalat d. Isobutylamins: schwieriger krystallisirend). Zur Erklärung der Reaction giebt Linnemann[4]) die Gleichungen:



1) $2AgNCO + C^4H^9J = AgJ + C^4H^8 + AgH(NCO)^2$;



2) $AgH(NCO)^2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\rangle CH_CH^2J = AgJ + (CH^3)^3{\equiv}C_(NCO)^2H$;



3) $(CH^3)^3{\equiv}C_(NCO)^2H + 4KOH = (CH^3)^3{\equiv}C_NH^2 + NH^3 + 2K^2CO^3$.

Die auftretenden Mengen $C^4H^8 + NH^3$ stimmen zu diesen Gleichungen. E. L. betrachtet jedoch die Reaction noch nicht als festgestellt, da die Reaction nicht immer gleich verläuft; so ist z. B. das Einwirkungsprodukt von AgNCO auf C^4H^9J zuweilen in Aether nicht unlöslich (wie schon A. W. Hofmann bemerkt hat), und es tritt zunächst eine unter 100° siedende Flüssigkeit auf, die nachher verschwindet, während nach den Gleichungen nur feste Körper entstehen sollten.

Die Angaben Linnemann's über Trimethylcarbinolamin werden von Rudneff[5]) bestätigt. Mit CS^2 bildet es $CS{\genfrac{}{}{0pt}{}{NHC^4H^9}{SH,NH^2C^4H^9}}$, welches mit $HgCl^2$ das tertiäre Butylsenföl $C(CH^3)^3NCS$ (s. d.) liefert. Das Amin verbindet sich direkt mit tertiärem Jodbutyl zu $(C^4H^9)^2NH$, HJ, welches Salz beim Destilliren mit KOH nicht Dibutylamin, son-

1) Ann. Ch. 192, 65.
2) Berl. Ber. 7, 513.
3) Ann. Ch. Ph. 121, 19.
4) In Brauner's Abhandlung.
5) Berl. Ber. 11, 988, 1938.

Digitized by Google

dern Monobutylamin und Butylen giebt. — Nur die einbasischen Säuren liefern mit dem Amin beständige Salze.

Amylamin wird durch wochenlanges Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. (E. Schmidt[1])).

Butylendiamin aus Aethylencyanid durch Sn und HCl: wenig brauchbare Methode (M. Nevolé und Tscherniak[2])).

Bildung **tertiärer Amine** bei der Synthese organischer Säuren aus den entsprechenden Alkyljodiden resp. -cyaniden. Indem E. Schmidt[3]) und R. Sachtleben bei der Darstellung der Isobutylameisensäure aus C^4H^9J den abdestillirten Alkohol stets wieder benutzten, sammelten sich in diesem schliesslich beträchtliche Mengen fast reinen Triisobutylamins an (siehe dies). Analoges ist schon früher beobachtet worden[4]). Die zur Erklärung dieser Thatsache aufgestellten Hypothesen werden von E. S. sorgfältig discutirt und die Bildung des Amins auf die Einwirkung des aus dem käuflichen Cyankalium gebildeten Ammoniaks auf Isobutyljodid zurückgeführt. Aus NH^3 und C^4H^9J entstehen alle drei Amine, deren Menge beim Kochen mit KOH noch durch das Isobutylamin aus dem Isonitril vermehrt wird, und die bei fortgesetzter Behandlung natürlich zuletzt fast reine tertiäre Base bilden.

Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich nach A. Bleunard[5]) schon bei 0° heftig zu einer Substanz $(CH^3)^3N, CS^2$, welche A. B. unzweckmässig als »Trimethylaminsulfocarbamat« bezeichnet. Am Besten zu erhalten durch Einleiten von Trimethylamin in ein Gemisch von CS^2 und Alkohol, wobei der entstehende Körper in letzterem gelöst bleibt und nachher auskrystallisirt. Feine weisse Nadeln oder compaktere Krystalle, rhombisch, bei etwa 125° schmelzend, in verd. Alkohol oder $CHCl^3$, wenig in absol. Alkohol, in CS^2, Aether, Benzol leicht löslich. Dissociirt schon bei gewöhnl. Temperatur, schnell bei 100°; zersetzt sich an der Luft: Bildet mit Säuren Verbindungen: $(CH^3)^3NCS^2 + HCl$; $2(CH^3)^3NCS^2 + 3HCl$, $2(CH^3)^3NCS^2 + H^3PO^4$; concentrirte Säuren oder Alkalien spalten die Bestandtheile; mit vielen Salzen, z. B. $HgCl^2$, bildet es Doppelsalze.

Trimethylamin und Monochlorhydrin liefern nach zwölfstündigem Erhitzen auf 100° auf Zusatz von $PtCl^4$ neben etwas Platinsalmiak das in rhombischen Tafeln krystallisirende, in H^2O lösl., in Alkohol unlösliche Platinsalz des **Trimethylglycerammoniums**, $[C^3H^5(OH)^2N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$. Das hieraus mit H^2S dargestellte Chlorhydrat ist

1) Berl. Ber. **11**, 730.
2) Compt. rend. **86**, 1412.
3) Berl. Ber. **11**, 728.
4) Ann. Ch. Ph. **158**, 172; Ann. Ch. Ph. **148**, 252; ibid. **148**, 263.
5) Compt. rend. **87**, 1040.

Digitized by Google

ein Syrup. Durch feuchtes Ag^2O entsteht die freie Base. [Hanriot[1])].

Zu dieser Veröffentlichung bemerkt J. Persoz[2]), dass er substituirte Glyceramine, z. B. **Phenylglyceramin,** durch direktes Erhitzen von Glycerin mit den Chlorhydraten von (aromatischen) Aminen oder Diaminen (z. B. von Anilin) neben secundären Produkten erhalten habe.

Trimethylamin spaltet sich im H-strom bei Rothgluth nach J. Romeny[3]) wesentlich in zwei Richtungen:

a) $N(CH^3)^3 = N(CH^3)(CH^2)'' + CH^4$; $N(CH^3)(CH^2) = NCH + CH^4$;

b) $N(CH^3)^3 + H^2 = N(CH^3)^2H + CH^4$; $N(CH^3)^2H + H^2 = N(CH^3)H^2 + CH^4$; $N(CH^3)H^2 + H^2 = NH^3 + CH^4$. Nachgewiesen wurden: $N(CH^3)(CH^2)''$; CNH; NH^3; Kohlenwasserstoffe; auf die Bildung von $N(CH^3)H^2$ schliesst J. R. aus dem Auftreten von Hexamethylenamin.

Methylenmethylamin, $CH^3\text{-}N{=}CH^2$(?). (J. Romeny[4])). Wird neben andern Substanzen als flüssiges Destillat erhalten, wenn Trimethylamin (siehe dies) im H-strom durch eine glühende Röhre geleitet wird. Ausbeute 44%. Base. Kann nur im Vacuum destillirt werden, wobei auch Hexamethylenamin entsteht. Die Analysen geben die empirische Formel C^2H^5N, die Dampfdichte führt jedoch zur doppelten Molekulargrösse $C^4H^{10}N^2$. Bildet ein Platindoppelsalz. Beim Erwärmen mit verdünnter HCl tritt Spaltung in Methylaldehyd und Methylamin ein: $C^2H^5N + H^2O = CH^2O + CH^3NH^2$. Durch Zersetzung mit H^2O entsteht ein krystallinisches Produkt.

Hexamethylenamin aus Trimethylamin und H bei Rothgluth: J. Romeny[5]).

Triisobutylamin, welches als Nebenprodukt bei der Synthese der Isobutylameisensäure gewonnen wurde (siehe oben), wird von R. Sachtleben[6]) beschrieben. Wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnernden Geruch. Mit H^2O nicht mischbar. Sp. G. bei 21°: 0,785. Siedet bei 184—186° (uncorr.). Die HCl-, HNO^3-, H^2SO^4- und H^3PO^4-Salze sind hygroskopisch und schwer krystallisirbar. Platinsalz $[N(C^4H^9)^3, HCl]^2PtCl^4$: salmiakähnliche gestreifte Blätter oder grosse rechteckige Tafeln. Golddoppelsalz: gelber amorpher Niederschlag. Oxalat: lange glänzende Nadeln. Das Triisobutylamin vereinigt sich mit C^4H^9J zu Tetraisobutylammoniumjodid.

Eine neue organische **Basis** von derselben empirischen Zusammen-

1) Compt. rend. **86**, 1335.
2) Compt. rend. **87**, 81.
3) Berl. Ber. 11, 835.
4) Ibid.
5) Ibid.
6) Berl. Ber. 11, 733.

Digitized by Google

setzung wie Methylenmethylamin beschreibt Ph. Schreiner[1]). Seit 25 Jahren sind vielfach in thierischen Organen und Secreten, z. B. im Blut und Geweben bei Leucämie, in Sputen, im menschl. Sperma, (über 5% der Trockensubstanz desselben) kleine weisse in heissem H^2O schwer, in Säuren und Alkalien leicht lösliche, bei 170° schmelzende[2]) Kryställchen aufgefunden worden, die als Calciumphosphat, als »Leucosin«, als »Tyrosin«, als »Eiweisskrystalle« u. s. w. gedeutet worden sind, in Wirklichkeit aber das Phosphat einer Basis $(C^2H^5N)^x$ sind. Diese Base, daraus durch BaO^2H^2 dargestellt, bildet wawellitartige Krystalle, von alkalischer Reaction, aus Alkohol krystallisirend, an der Luft H^2O und CO^2 anziehend und zerfliessend. Durch Phosphorwolframsäure fällbar. Chlorhydrat C^2H^5N, HCl: Luftbeständige anscheinend sechsseitige Prismen, in H^2O sehr leicht löslich. Pt-Salz: Prismen. Au-salz C^2H^5N, HCl, $AuCl^3$: goldgelbe Tafeln.

Die physiologische Wirkung der **Pyridinbasen** ist von John C. Mc. Kendrick[3]) untersucht worden.

Lutidin giebt nach W. Ramsay[4]) bei der Oxydation mit $KMnO^4$ in alkal. Lösung mindestens drei isomere **Pyridincarbonsäuren**, $C^5H^3N(COOH)^2$ (danach ist Jahresber. f. r. Ch. 1877, 234 zu berichtigen). Diese α-, β- und γ-Pyridincarbonsäuren, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können, werden ausführlich beschrieben, ebenso eine Reihe von Salzen und Derivaten. Alle zersetzen sich beim Erhitzen in Pyridin und CO^2. Die Umwandlung in die zugehörigen Alkohole und Kohlenwasserstoffe gelang noch nicht.

Pyridin konnte nicht aus Furfurol gewonnen werden.

Die Dampfdichte-Bestimmung des **Dipyridins** gibt die Formel $C^{10}H^{10}N^2$, die des **Dipicolins** $C^{12}H^{14}N^2$. — W. R. beschreibt ein gelbes, bei 145—155° im Vacuum, bei 295—305° bei Atmosphärendruck siedendes Oel als **Isodipyridin**, obgleich die C-Bestimmungen um 2—3% von der Theorie abweichen. Auch dessen HCl-salz, $PtCl^4$-Verbindung, Jodmethylverbindung $C^{10}H^{10}N^2$, $2CH^3J$ (rothes Pulver) u. s. w. werden besprochen. — Auch das **Dipicolin** ist einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Spec. Gew. 1,12; Sdp. 310—320°; Polyjodid: $C^{12}H^{14}N^2$, $2CH^3J$, J^6.

Wegen der specielleren Thatsachen und der theoretischen Betrachtungen, denen die Wright'sche Pyridinformel zu Grunde liegt, muss auf die Abhandl. verwiesen werden. W. R. fasst Picolin als Methylpyridin, Lutidin als Dimethylpyridin auf.

1) Ann. Ch. **194**, 68.
2) Krystallbeschreibung von Haushofer.
3) Report on the physiological action of the Chinoline and Pyridine Series of Compounds.
4) Phil. Mag. [5], **6**, 19; vgl. Berl. Ber. 11, 1836.

Digitized by Google

Furfurin soll nach W. Ramsay[1]) eine secundäre Base mit zwei durch Methyl ersetzbaren Wasserstoffatomen sein.

Während beim Behandeln von KNO^2 und **Furfurin** in concentrirter Lösung bei 94° schmelzendes **Oxynitrosofurfurin,** $C^{30}H^{27}N^5O^{15}$, entsteht[2]), bildet sich beim Arbeiten in sehr verdünnter Lösung das normale **Nitrosofurfurin,** $C^{15}H^{11}(NO)N^2O^3$, als gelber Niederschlag. Bei 112° ohne Zersetzung schmelzend, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich löslich und daraus in dicken, goldgelben, durchscheinenden, triklinen Krystallen erhaltbar (R. Schiff[3]). R. S. schliesst daraus, dass das Furfurin eine Imidbase sei, wofür ausser dem Verhalten desselben gegen KNO^2 auch das gegen Alkyljodide und Säurechloride spreche. Die Abh. enthält theoretische Betrachtungen über die Verbindung $C^{30}H^{27}N^5O^{15}$, ihr Verhältniss zu Furfurin, sowie das des letzteren zu Chinin, Cinchonin und Strychnin.

Chichester A. Bell[4]) hat, wie im vorigen Jahrgang[5]) mitgetheilt, eine bedeutende Abweichung in den Eigenschaften seines **Aethylpyrrols** (aus schleimsaurem Aethylamin) und des von Lubawin[6]) (aus Pyrrolkalium und Jodäthyl) dargestellten bemerkt. Eine Wiederholung der Versuche des Letzteren ergab die Gleichheit der nach beiden Methoden entstehenden Produkte (Siedep. 131°). L. hat augenscheinlich irrthümlich die später als das Aethylpyrrol übergehenden Nebenprodukte (132—180°) für letzteres gehalten.

Bei längerem Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure liefert Aethylpyrrol eine (oder mehrere?) neue Base als amorphes Pulver von nicht constanter Zusammensetzung, vielleicht $C^{16}H^{24}N^2O^2$, neben Aethylamin. Schmilzt bei 165—170°, in allen Säuren ausser HNO^3 löslich. Salzsaures Salz: blutrothe nicht krystallisirte Blättchen; HNO^3, Nitrate, Br- und Cl-wasser, Sn- und Hg-salze fällen ein flockiges braunes Pulver.

Brom und Aethylpyrrol liefern **Tetrabromäthylpyrrol,** $C^4Br^4NC^2H^5$ (kein Additionsprodukt): glänzende, farblose Nadeln, in Alkohol, nicht in H^2O löslich, bei 90° schmelzend[7]).

Eine **Base** $C^{19}H^{18}N^2$ will C. Böttinger[8]) aus Benzalchlorid und Anilin erhalten haben. Auch auf Dimethylanilin, 1.2 und 1.4-Toluidin soll Benzalchlorid einwirken.

1) Berl. Ber. **11**, 1836.
2) Gaz. ch. it. **7**, 416; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 221.
3) Gaz. ch. it. **8**, 76; Berl. Ber. **11**, 1250.
4) Berl. Ber. **11**, 1810.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 218.
6) Zeitschr. f. Ch. [2], **5**, 399.
7) Vrgl. auch unter Diäthylcarbopyrrolamid.
8) Berl. Ber. **11**, 276 u. 840.

Digitized by Google

Hydroxylaminderivate; Hydrazine; Amidine; Azoverbindungen der Fettreihe; Phosphor- und Arsenverbindungen.

Während aus **Benzolsulfinsäure** und rauchender NO^3H [N^2O^3] von Otto und Ostrop eine Substanz $C^{18}H^{16}N^2S^3O^6$ („**Diazotrisulfotoluolhydrür**") erhalten worden ist, hat W. Königs [1]) durch Anwendung salpetrigsauren Kali's einen Körper $C^{12}H^{11}NS^2O^5$ und daraus durch weitere Behandlung mit N^2O^3 eine Verbindung $C^{18}H^{15}NS^3O^7$ dargestellt.

Erstere entsteht durch Zusatz von verd. Säuren zu den gemischten Lösungen von je 2 Molekülen benzolsulfinsauren Natrons und 1 Mol. $NaNO^2$ als weisser, flockiger Niederschlag, der durch Lösen in NaOH, Fällen mit H^2SO^4, Lösen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Weisse, gestreifte, salpeterähnliche Krystalle. In Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, kaum in kaltem H^2O löslich. Schmelzpunkt: etwa 109°, unscharf. Bei längerem Aufbewahren oder bei 100° Zersetzung. Verhält sich wie ein gemischtes Säureanhydrid von N^2O^3 und $C^6H^5SO^2H$, in welche Componenten es leicht zerfällt, auch durch Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur; aus der Lösung wird es jedoch durch Säuren regenerirt. Mit H^2O und salzs. Anilin gekocht entsteht Phenol, mit KOH und salzs. Anilin in der Kälte Diazoamidobenzol und benzolsulfinsaures Diazobenzol. Wird mit engl. H^2SO^4 einige Zeit auf 80—90° erwärmt, so entsteht anscheinend ein Hydroxylaminsalz; demnach wäre die Verbindung $C^{12}H^{11}NS^2O^5 = (C^6H^5SO^2)^2HNO$ = „**Dibenzsulfhydroxamsäure**".

Durch Einleiten von N^2O^3 in die alkohol. Lösung, Eingiessen in KOH und Umkrystallisiren des N. aus Alkohol entsteht die zweite Substanz $C^{18}H^{15}NS^3O^7 = (C^6H^5SO^2)^3NO$. Schmp. 98°. W. K. weist auf die Analogie mit den von Fremy und Claus [2]) beschriebenen Salzen $HON(SO^3K)^2$ und $ON(SO^3K)^3$ hin.

Hydrazinverbindungen der Fettreihe [3]). (Emil Fischer [4])).

Diäthylhydrazin [5]), $(C^2H^5)^2{=}N{-}NH^2$. Aus Diäthylnitrosamin, Zn und $C^2H^4O^2$, neben NH^3 und $(C^2H^5)^2NH$. Trennung basirt auf der ungleichen Löslichkeit der Chloride und dem Verhalten gegen C^2H^5J. Das Hydrazin bildet mit letzterem direct das quaternäre „**Triäthylazoniumjodid**", $(C^2H^5)^2N^2H^2, C^2H^5J$, das durch Destillation mit Kali von flüchtigen Basen befreit wird. Concentrirte KOH scheidet alsdann das Jodid als erstarrendes Oel ab; (feine weisse

1) Berl. Ber. 11, 615.
2) Ann. Ch. 158, 75, 194.
3) vrgl. Phenylhydrazin.
4) Berl. Ber. 11, 2206.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 182.

Digitized by Google

Nadeln; Platinsalz: schwer löslich). Die freie quaternäre Base, daraus mit Ag^2O erhalten, in H^2O leicht löslich, alkalisch reagirend, zerfällt beim Erhitzen in H^2O, C^2H^4 und **Diäthylhydrazin.** Letzteres ist eine leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, in H^2O, Alkohol und Aether leicht löslich. Destillirt ohne Zersetzung bei 74—78°. Die Salze der Mineralsäuren sind leicht löslich in H^2O und Alkohol; Pikrat: feine gelbe Nadeln. — Mit KCNO entsteht der Diäthylhydrazinharnstoff (s. diesen). Gelbes HgO liefert **Tetraäthyltetrazon,** $(C^2H^5)^2{=}N{-}N{=}N{-}N{=}(C^2H^5)^2$ [1]). Die kalte wässrige Lösung des Diäthylhydrazins wird mit HgO oxydirt; dabei scheidet sich das Tetraäthyltetrazon als Oel die Quecksilberverbindungen umhüllend ab und wird mit Alkohol daraus ausgezogen, mit H^2O gefällt. In kleiner Menge auch aus Diäthylhydrazin und N^2O^3 entstehend. Schwach gelbes Oel von Knoblauchgeruch. Bei —17° nicht erstarrend, im Vaccum nicht flüchtig, beim Erhitzen schwach verpuffend unter Bildung von N, $(C^2H^5)^2NH$ und einer stechend riechenden Substanz. Base. Platinsalz: $[(C^2H^5)^4N^4]^2PtCl^6$ [2]), goldgelbe lange Nadeln, in kaltem Wasser löslich, mit heissem W. die Hälfte des N als Gas, ferner Diäthylamin und Aldehyd liefernd; analog wird das Tetrazon durch warme Mineralsäuren zersetzt. — Fällt viele Metallsalze, z. B. $HgCl^2$; der krystallinische Niederschlag mit letzterem ist $= (C^2H^5)^4N^4, HgCl^2$. Silbernitrat wird in der Kälte reducirt; Jod bildet eine ölige explosive Verbindung. — Auf die Analogie mit Zorn's Diazoäther [3]) wird hingewiesen.

E. Fischer [4]) hat ferner seine schon besprochenen Untersuchungen über **aromatische Hydrazinverbindungen** ausführlich veröffentlicht. Besonders hervorzuheben sind noch folgende Punkte: Phenylhydrazin und Senföl liefern **Diphenylsulfosemicarbazid,** $C^6H^5{-}N^2H^2{-}CS{-}NH{-}C^6H^5$, unter starker Erwärmung. Schwer löslich in Aether, CS^2 und Ligroïn, leichter in Aceton, heissem Alkohol und Eisessig. Feine Prismen, Schmp. 177°, in verd. Alkalien ohne Farbenerscheinung löslich. **Monobenzoylhydrazin,** gewonnen durch vorsichtige Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylhydrazin (feine weisse Prismen, Schmp. 168°), wird durch gelbes HgO in Chloroformlösung ohne Gasentwicklung oxydirt zu **Benzoyldiazobenzol,** $C^6H^5{-}N{=}N{-}CO{-}C^6H^5$ (Oel, dunkelroth); Zn-staub und $C^2H^4O^2$ regeneriren daraus die erstere Verbindung. **Methylphenylhydrazin,** $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}\right\rangle N{-}NH^2$, dessen Darstellung (ebenso wie die des Zwischenprodukts: Methylphenylnitrosamin) ausführlich beschrieben wird, ist ein farbloses, bei —17°

1) Vgl. die aromatischen Tetrazone.
2) Wohl richtiger: $((C^2H^5)^4N^4)^2H^2PtCl^6$.
3) Vgl. pag. 233.
4) Ann. Ch. Ph. **190**, 67.

Digitized by Google

nicht erstarrendes schwach riechendes Oel. Sdp. bei 715 Mm. 222—224°. Verhält sich gegen Alkyljodüre als tertiäre Base. Gibt mit salpetriger Säure Methylphenylnitrosamin und N^2O, vielleicht unter vorheriger Spaltung durch H^2O-aufnahme in Methylanilin und Hydroxylamin. Mit salpeters. Diazobenzol entstehen wesentlich Diazobenzolimid und Methylanilin. Benzoylchlorid, Bittermandelöl, Isocyansäureäther, CS^2 etc. wirken ein; Kaliumcyanat gibt **Methylphenylsemicarbazid,** $\frac{C^6H^5}{CH^3}\rangle N_NH_CO_NH^2$, weisse Krystalle, Schmp. 133°. Phenylsenföl erzeugt **Methyldiphenylsulfosemicarbazid,** $\frac{C^6H^5}{CH^3}\rangle N_NH_CS_NH_C^6H^5$, Schmp. 154°.

Die Oxydation des Methylphenylhydrazins durch Fehling'sche Lösung in der Wärme erzeugt N und Methylanilin; dagegen entsteht durch gelbes HgO in Chloroformlösung eine Verbindung $C^{14}H^{16}N^4 = \frac{C^6H^5}{CH^3}\rangle N_N{=}N_N\langle\frac{C^6H^5}{CH^3}$, welche E. F. **Dimethyldiphenyltetrazon** nennt. Farblose feine Blättchen, aus heissem Alkohol oder durch Lösen in $CHCl^3$ und Fällen mit C^2H^5OH zu reinigen. Schmp. 133° unter Gasentwickelung resp. Verpuffung. Nicht durch H^2O, leicht durch verdünnte Mineralsäuren zerfallend unter Entweichen der Hälfte des Stickstoffs. Gibt ein Jodderivat: $C^{14}H^{16}N^4J^4$.

Das schon früher besprochene **Diphenylhdrazin** [1]), dessen Darstellung und Eigenschaften jetzt ebenfalls ausführlich beschrieben werden, gibt mit HgO ein entsprechendes Tetrazon, **Tetraphenyltetrazon,** Schmp. 123°.

In einer späteren Mittheilung [2]) bestätigt E. F. die gegebenen Tetrazonformeln durch quantitative Ermittelung des durch die Reduction aus HgO entstehenden Quecksilbers.

Endlich haben W. Ehrhardt und E. Fischer [3]) durch Oxydation des aus **Phenylhydrazin** und **Bromäthyl** entstehenden Basengemisches mit HgO wenig Anilin und Aethylanilin, eine noch nicht näher untersuchte tertiäre Hydrazinbase, ferner Diäthyldiphenyltetrazon (aus unsymmetrischem Aethylphenylhydrazin) und **Azophenyläthyl,** $C^6H^5_N{=}N_C^2H^5$, (aus **symmetrischem Aethylphenylhydrazin)** erhalten, welches durch reducirende Mittel dieses unzersetzt destillirende Hydrazin $C^6H^5_NH_NH_C^2H^5$ liefert.

Propionamidin, $C^2H^5C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH^2\end{smallmatrix}$. Das **salzsaure Salz** entsteht durch Behandeln des Einwirkungsprodukts von HCl auf C^2H^5CN

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 239.
2) Berl. Ber. 11, 2210, Anmerkg.
3) Berl. Ber. 11, 613.

Digitized by Google

$+C^4H^9OH$ mit alkoholischem Ammoniak (A. Pinner und F. Klein)[1]. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, bei ca. 133° schmelzend, bei 230° sich zersetzend. Das freie Amidin lässt sich daraus als Oel abscheiden und bildet bei Gegenwart von Feuchtigkeit allmälig Propionamid.

Aus dem salzsauren Benzimidobutyläther[1]) $C^6H^5_C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^4H^9\end{smallmatrix}$ $+HCl$ entsteht nach A. Pinner und Fr. Klein[2]) durch NH^3 neben diesem Aether selbst salzsaures **Benzimidoamid (Benz(enyl)-amidin)** $C^6H^5_C\begin{smallmatrix}=NH\\ -NH^2\end{smallmatrix}+HCl$[3]), aus welchem durch concentrirte Kalilauge das freie Benzimidoamid als aufschwimmendes, im Exsiccator erstarrendes Oel erhalten wird. Ist dem von A. Bernthsen beschriebenen homologen $C^6H^5_CH^2_C\begin{smallmatrix}=NH\\ -NH^2\end{smallmatrix}$[4]) sehr ähnlich, ist eine sehr stark basische weisse krystallinische Masse, zieht in der Luft begierig H^2O (u. CO^2?) an, ist leicht in Alkohol, wenig in Aether und Wasser löslich. Schmilzt bei 75—80° und spaltet sich bei stärkerem Erhitzen in NH^3, Benzonitril, Kyaphenin und eine andere Substanz ($C^{14}H^{13}N^3$?). Es bildet eine Verbindung $C^6H^5_C\begin{smallmatrix}=N_Ag\\ -NH^2\end{smallmatrix}$ (weisser N., in NO^3H und NH^3 leicht löslich). Durch C^2H^5J entsteht das Jodid der dicköligen starken Base $C^6H^5CN^2H^2(C^2H^5)$, deren Platinsalz in dicken Prismen krystallisirt. Benzimidoamid mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert neben Acetamid lange glatte farblose, bei 108—109° schmelzende Nadeln, $C^{14}H^{13}N^3=2C^7H^8N^2—, NH^3$, „**Dibenzenylimidoimid**", dem A. P. und F. K. die Constitution

$$\begin{matrix}C^6H^5_C\!=\!NH\\ \quad\;\;\, >NH\\ C^6H^5_C\!=\!NH\end{matrix}$$

beilegen.

Naphthamidin, vgl. Naphtimidoäthyläther.

Aethenylisodiphenylamidin, $CH^3_C\begin{smallmatrix}=NH\\ -N(C^6H^5)^2\end{smallmatrix}$. Aus Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 6—8tägigem Erhitzen auf 140—150°. Base: fast farblose oder gelbliche gutausgebildete monokline Tafeln oder Prismen. Schmelzen bei 62—63°. In Alkohol etc. leicht, in Petroläther schwer löslich, aus letzterem zu reinigen. Einsäurig. Isomer mit Aethenyldiphenylamidin. Wird beim Uebergiessen mit H^2O verflüssigt. Krystallbeschreibung: C. Bodewig. Salzsaures Salz: Syrup. Rhodanat: klare monokline Tafeln. — Bei

1) Berl. Ber. **11**, 4.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 226.
3) Berl. Ber. **11**, 4.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 236.

Digitized by Google

höherer Temperatur, z. B. 200°, entsteht eine andere Base, vielleicht $C^{14}H^{11}N$, (analog $C^{19}H^{13}N$). (A. Bernthsen [1]).

Benzenylisodiphenylamidin [2]) wird jetzt von A. Bernthsen [3]) ausführlich beschrieben. Chlorhydrat: farblose messbare monokline Prismen. Schmp. 223°. Nitrat: hellgelbe grosse luftbeständige Prismen oder abgest. Pyramiden. Schmp. 213—215°. In H^2O und C^2H^5OH ziemlich schwer löslich. Rhodanat: schwer löslich in kaltem H^2O. Farblose harte Prismen. Schm. bei 203°. Oxalate: gummiartig.

Durch verd. HCl bei 180° entsteht kein Benzanilid, sondern **Benzodiphenylamid** (Diphenylbenzamid), $C^6H^5_CON(C^6H^5)^2$. Farblose lange Nadeln oder rhombische Prismen. Schmelzen bei 176,5—177°. Krystallbeschreibung von C. Bodewig. Durch Natronkalk nur theilweise zerlegt. Mit conc. HCl und Alkohol bei 220° entstehen Benzoësäureäther und Diphenylamin. (Von A. W. Hofmann [4]) aus Benzoylchlorid und Diphenylamin dargestellt, aber kaum beschrieben.) Jodmethyl liefert **Benzenylisodiphenylmethylamidin**: fadenziehender Syrup; Chlorhydrat: sehr löslich; Nitrat: Oel; Platinsalz: voluminöse gelbe Masse; Jodid: weiss, schwerlöslich in H^2O. — CS^2 liefert **Benzodiphenylthiamid**, $C^6H^5CSN(C^6H^5)^2$, schon dargestellt aus der Base mittelst H^2S. Mit Aethylnitrit scheint ein Nitrosoprodukt zu entstehen.

Base $C^{19}H^{13}N$, krystallisirt mit und ohne Krystallbenzol in merkwürdig verschiedenen Formen. Krystallbeschreibung von C. Bodewig. Mit concentrirter HNO^3: gelbe Blätter eines Nitroproduktes. HCl-Salz, $C^{19}H^{13}N$, HCl: granatrothe bis rothgelbe lange Nadeln oder Prismen; wird von reinem Wasser zersetzt. Lösung in sehr verd. HCl: gelb, dunkelgrün fluorescirend. Nitrat: zarte lange Nadeln, sehr schwer löslich.

Aethenyltolylamidin, $CH^3_C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NHC^7H^7}}$. A. Bernthsen u. H. Trompetter [5]). Aus salzs. Paratoluidin und Acetonitril. Dünne fast weisse prismatische Tafeln, die bei $95^1/_2$—96° schmelzen. Starke Base, alkalisch reagirend, in Alkohol u. s. w. leicht, in Petroläther wenig löslich. Oxalat: $C^9H^{12}N^2$, $C^2O^4H^2$, kleine weisse Prismen. Platinsalz $(C^9H^{12}N^2, HCl)^2PtCl^4$: kugelige Massen von radial-faseriger Textur, in H^2O ziemlich löslich.

Aethenylnaphtylamidin, $CH^3_C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-NHC^{10}H^7}}$. Zähe Masse, in den üblichen Lösungsmitteln (ausser H^2O und Petroläther) in jedem

1) Ann. Ch. 190, 1.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 237.
3) Ann. Ch. 192, 1.
4) Vgl. Abh.
5) Berl. Ber. 11, 1756.

Digitized by Google

Verhältniss löslich. Bei —15° fest und spröde. **Salzsaures Salz:** farblose abgestumpfte, in H^2O leicht lösliche Prismen. **Platinsalz:** kleine gelbe Tafeln. **Saures Oxalat:** würfelartige Krystalle. **Sulfat:** gut ausgebildet, anscheinend regulär. **Nitrat:** Oel.

Benzenylnaphtylamidin, $C^6H^5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow NHC^{10}H^7}$. Analog erhalten. Grosse concentrisch gruppirte atlasglänzende Blätter. Schmp. 141°. Gibt wie vorige Base bei gew. Temp. keine Naphtylaminreaction.

Benzenylamidotolylamidin, $C^6H^5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow NH{-}C^6H^3(CH^3)(NH^2)}$. Aus Benzonitril und zweifach salzsaurem Toluylendiamin bei 180—190°. Weisse Nadeln. Schm. 212°. Salzs. Salz, $C^{14}H^{15}N^3,HCl$: Prismen. Platinsalz; dünne gelbe Blätter. Unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Verwendung einfach salzsauren Toluylendiamins, entsteht eine feste, bisher nicht krystallisirt erhaltene andere Base, vielleicht — nach der Analyse des ebenfalls anscheinend amorphen Platinsalzes — $\left[C^6H^5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH}{\searrow NH}\right]^2C^6H^3(CH^3)$.

Als **Derivate des Benz(enyl)amidin's** sind zu betrachten einige von O. Wallach und A. Gossmann [1]) aus dem Imidchlorid des »Benzoylsulfophenylamid's«, $C^6H^5{-}CCl{=}N(SO^2C^6H^5)$, (siehe dies) durch Anilin etc. dargestellte Amidine:

$C^6H^5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NH^2}{\searrow N(SO^2C^6H^5)}$ Schmp. 135°. Schon dargestellt von Gerhardt.

$C^6H^5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NHC^6H^5}{\searrow N(SO^2C^6H^5)}$ Schmp. 138—139°. Gut krystallisirend.

$C^6H^5{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NHC^6H^4CH^3}{\searrow N(SO^2C^6H^5)}$ (Aus Paratoluidin). Schm. 145—146°.

Durch trockene Destillation der zweitgenannten Substanz wird neben schwefelhaltigen organischen Produkten Benzonitril, SO^2 und Diphenylamid gebildet.

Als **„Diazodiäther"** oder **„Diazoäthoxan"** bezeichnet W. Zorn [2]) ein aus Nitrosylsilber [3]) und Jodäthyl entstehendes Produkt. Zu seiner Darstellung arbeitet man in ätherischer Lösung unter Zusatz von Sand, da die unverdünnten Substanzen miteinander verpuffen. Farblose auf H^2O schwimmende, darin unlösliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch; in HCl und in NaOH unlöslich. Explodirt sehr heftig durch geringe Erschütterung oder Temperaturerhöhung selbst in minimalen Mengen. Zusammensetzung C^2H^5NO, Molekularformel

1) Berl. Ber. 11, 753.
2) Berl. Ber. 11, 1630.
3) Daselbst 10, 1306, 1507.

Digitized by Google

indess $C^4H^{10}N^2O^2$. Mit reducirenden Mitteln ($Zn+HCl$, $Zn+C^2H^4O^2$, Na-amalg.) tritt Zersetzung nach folgender Gleichung ein: $(C^2H^5)^2N^2O^2 + H^2 = 2C^2H^5_OH + N^2$. Nitrosoäthan oder der Aether der untersalpetrigen Säure hätten Amine liefern sollen. Mit Kalilauge entsteht keine Spur des Hyponitrits. Wasser greift die Substanz langsam in der Kälte, schnell bei 40° an; es wird fast die Gesammtmenge des vorhandenen Stickstoffs dabei entbunden; das Wasser enthält alsdann Aldehyd und Alkohol: $(C^2H^5)^2N^2O^2+H^2O=N^2+CH^3COH+C^2H^5OH+H^2O$. Auf Grund dieses Verhaltens hält W. Z. den Körper für eine Diazoverbindung und gibt ihm die Formel $C^2H^5_O_N=N_O_C^2H^5$: »Diazodiäther«.

Durch Einwirkung von wenig Wasser (1 mol.) auf **Phosphenylchlorid** (1 mol.) bei 100° erhalten H. Götter und A. Michaelis[1]) zwei gelbe, bei 260° sich völlig mischende Schichten. Aus der erstarrten hellgelben harten Masse zieht Wasser Phosphenylsäure, Alkohol, Diphenylphosphinsäure (s. u.) aus. Der Rückstand löst sich in Schwefelkohlenstoff und besteht aus 2 Substanzen: die eine ist nach der Abscheidung in CS^2 schwer löslich; gelbe Flocken, die andere leicht löslich: drusenförmig gruppirte gelbe Nadeln. Die schwerlösliche Substanz ist $P^4H(C^6H^5)$, **einfach phenylirter fester Phosphorwasserstoff**; sie bildet sich auch aus Phosphenylchlorid an feuchter Luft. In H^2O, C^2H^5OH und Aether unlöslich; beim Erwärmen entzündet er sich, in Cl-gas verbrennt er unter C-abscheidung; mit durch CO^2 verdünntem Chlor wird HCl, $PCl^2C^6H^5$, PCl^3, resp. $PCl^4C^6H^5$ und PCl^5 gebildet. HNO^3 gibt $PO^3H^2C^6H^5$ u. PO^4H^3.

Der in CS^2 leicht lösliche Körper ist $(C^6H^5)^2P^5O^2H=C^6H^5P^4H + C^6H^5PO^2$, von H. G. und A. M. aufgefasst als $P^4\begin{cases}C^6H^5\\O_P\cdot C^6H^5\cdot O\cdot H\end{cases}$; in H^2O, C^2H^5OH, Aether unlösl. Bildet mit verd. Cl-gas $POCl^2C^6H^5$, PCl^3 und HCl. Ist gegenüber $P^4HC^6H^5$ in überwiegender Menge vorhanden. Beide Produkte entstehen auch aus phosphenyliger Säure und $C^6H^5PCl^2$. Wahrscheinlich bildet sich jene daher zuerst.

Für **Diphenylphosphinsäure**[2]) ist die eben besprochene Einwirkung von H^2O auf $C^6H^5PCl^2$ die ergiebigste und einfachste Darstellungsmethode. Schöne, anscheinend trikline Krystalle. Bildet bei 230° das Anhydrid $\begin{matrix}(C^6H^5)^2PO\\(C^6H^5)^2PO\end{matrix}\Big\rangle O$. Ca-salz: $[(C^6H^5)^2PO^2]^2Ca+3H^2O$, triklin, in kaltem Wasser bedeutend leichter löslich als in heissem. Aethyläther: farblose Nadeln, Schmp. 165°. Mit Natronkalk gibt die Säure PO^4H^3 und C^6H^6.

---

1) Berl. Ber. 11, 885.

2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 183; 1877, 240.

Digitized by Google

Naphtylphosphorchlorür, $C^{10}H^7PCl^2$, konnte von W. Kelbe[1]) nicht rein dargestellt werden, da es bei der Destillation (über 360°) sich theilweise zersetzt. Das rohe Chlorür, auf früher beschriebenem Weg[2]) dargestellt, bildet mit H^2O: **Naphtylphosphorige Säure**, $C^{10}H^7PO^2H^2$ (neben etwas Dinaphtylphosphinsäure, s. u.), durch das Na-salz zu reinigen. Kleine weisse Nadeln, leicht in heissem, schwer in kaltem H^2O, kaum in HCl, schwer in Aether, sehr leicht in Alkohol löslich. Schm. 125—126°, aber unter Wasser schon bei 100°. — Mit $Zn(C^2H^5)^2$ liefert das rohe Chlorür: **Diäthylnaphtylphosphin**, $C^{10}H^7P(C^2H^5)^2$. Gelbes Oel von widrigem Geruch, über 360° theilweise unzersezt siedend. Verhalten gegen HCl: wie Diäthylphenylphosphin; gegen S und O: vgl. Abhandlung; mit C^2H^5J entsteht das Phosphoniumjodid, farblose Blättchen; Schmp. 209°.

Dinaphtylphosphinsäure, $(C^{10}H^7)^2PO^2H$. Neben Naphtylphosphoriger Säure (s. o.) erhalten. Aus Alkohol: farblose zu Warzen gruppirte Nadeln. Schmp. 202—204°. In H^2O unlöslich.

Monophenylarsenchlorür, $C^6H^5AsCl^2$, wurde durch W. La Coste und A. Michaelis[3]) nach der Phosphenyl-Methode[4]) aus $AsCl^3$ und C^6H^6 gewonnen. Es liess sich von dem gleichzeitig entstehenden Diphenyl nicht trennen. Doch diente dies Gemisch zur Darstellung folgender Verbindungen:

Monophenylarsensäure, $C^6H^5AsO(OH)^2$[5]). Erweicht unter Anhydridbildung bei 158°, bei weiterem Erhitzen Zersetzung, kein Schmelzen. CrO^4H^2, Zn verändern nicht. Die Alkalien und Erdalkalien geben nur sehr leicht lösliche (Ca schwerlösl.) saure Salze, die Schwermetalle unlösliche neutrale Salze. NH^3-salz: krystallisirt, verwittert rasch. Ca-salz: Blättchen. Ba-salz: kurze Nadeln.

Monophenyltriäthylarsoniumjodid, $C^6H^5As(C^2H^5)^3J$[6]). Aus dem rohen $C^6H^5AsCl^2$ mit $Zn(C^2H^5)^2$ und dann C^2H^5J. Schm. 112—113°. Durch Hitze zersetzt in $C^6H^5(C^2H^5)^2As + C^2H^5J$. Mit Ag^2O und H^2O bei 110° entsteht das zugehörige **Hydroxyd**, stark alkalischer Syrup; Chlorid: Syrup; Platinsalz: Blättchen, Zusammensetzung normal.

Diphenylarsenchlorür, $(C^6H^5)^2AsCl$[7]). Leicht durch Erhitzen von $Hg(C^6H^5)^2$ mit der dreifachen Menge $C^6H^5AsCl^2$ auf 270° neben etwas $C^6H^5)^3As$ (s. u.) erhalten. Gelbliches Oel. Spec. Gew. 1,42231 bei 15°; Siedp. in CO^2-strom: 333°. Mit Cl^2: **Diphenylarsentrichlorid** $(C^6H^5)^2AsCl^3$, aus Benzol in farblosen Tafeln. Mit Br^2: -chlorobromid. — Mit alkohol. Kali: **Diphenylarsenoxyd** $[(C^6H^5)^2As]^2O$;

1) Berl. Ber. **11**, 1499.
2) Berl. Ber. **9**, 1051.
3) Berl. Ber. **11**, 1883.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 194; Ann. Ch. **181**, 265.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 197.
6) Daselbst 1877, 248.
7) Daselbst 1875, 188; 1876, 197.

Digitized by Google

warzenförmig, in heissem Aether, in C^2H^5OH löslich, Schmp. 91—92°. Gibt mit HBr: **Diphenylarsenbromür** $(C^6H^5)^2AsBr$, dicke Flüssigkeit, siedet bei 356° nicht ohne Zers. Cl erzeugt ein Diphenylarsenoxychlorid $[(C^6H^5)^2AsCl^2]^2O$, Schmp. 117°, dies setzt sich mit H^2O um in HCl und **Diphenylarsinsäure** $(C^6H^5)^2AsO^2H$ ⁶), schwache S.; NH^3-salz verliert NH^3, Pb-salz kleine seideglänzende Krystalle.

Diphenyläthylarsin, $(C^6H^5)^2AsC^2H^5$. Aus $(C^6H^5)^2AsCl$ + Zn $(C^2H^5)^2$ in Benzol. Obstartig riechende farblose Flüssigkeit, siedet bei 305°. Mit Chlor: Diphenyläthylarsin-**dichlorid,** $As(C^6H^5)^2(C^2H^5)Cl^2$, lange farblose Nadeln, in H^2O unter HCl-bildung löslich. Mit C^2H^5J: **Diphenyldiäthylarsoniumjodid,** in kaltem Wasser schwer, in heissem leichtlöslich, weisse Nadeln. Schmp. 184°. Das entspr. Chlorid krystallisirt nicht. Pt-salz goldgelbe Blättchen, Zusammensetzung normal.

Triphenylarsin[1]), $As(C^6H^5)^3$. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenylarsenchlorid's (s. o.); in geringer Menge direct aus $C^6H^5AsCl^2$ + $Hg(C^6H^5)^2$; am einfachsten darzustellen aus Phenylarsenoxyd [2]) durch längeres Erhitzen auf 180—200°, nach der Gleichung: $3C^6H^5AsO = As^2O^3 + As(C^6H^5)^3$. — Dünne zerbrechliche rhombische Tafeln, Schmelzp. 58—59°, in CO^2 unzers. destillirend über 360°, in Aether und C^6H^6 ungemein leicht, in kaltem Alkohol schwer, in conc. HCl oder HJ unlöslich, mit C^2H^5J bei 100° sich nicht vereinigend. — Chlor erzeugt **Triphenylarsindichlorid,** aus heissem Benzol farbl. Tafeln, Schmp. 171°, bei 280° sich spaltend in C^6H^5Cl und $AsCl(C^6H^5)^2$. Hieraus durch H^2O, besser NH^3: **Triphenylarsinhydroxyd,** $(C^6H^5)^3As(OH)^2$, Tafeln oder Nadeln, Schmp. 108°; bei 105—110° übergehend in **Triphenylarsinoxyd,** Schmp. 189°. — Mit $HgCl^2$ entsteht eine schwerlösliche Verbindung $(C^6H^5)^3As, HgCl^2$, durch KOH und durch H^2S zersetzbar.

W. L. C. und A. M. [3]) haben ferner aus den Quecksilberditolylen und $AsCl^3$ gewonnen:

Orthomonotolylarsinchlorür, $AsCl^2C^7H^7$. Farbl. Flüssigk., Sdp. 264—265°. Mit Chlor: **Orthomonotolylarsintetrachlorid,** honigartige Flüssigkeit. **Paramonotolylarsinchlorür,** Tafeln, Schmp. 31°, Sdp. 267°. In Alkohol, Aether und C^6H^6 leichtlöslich. **Tetrachlorid** krystallinisch. **Monotolylarsinoxyde,** $AsOC^7H^7$. Aus den Chlorüren durch Kochen mit Na^2CO^3-lösung. Weisse Pulver, in heissem Alkohol leicht, in Aether kaum löslich. Die **Ortho**verbindung schmilzt bei 145—146°, die **Para-** bei 156°; bei höherer Temperatur entstehen As^2O^3 und **Tritolylarsine. Paratritolylarsin:** Schmp. 129—130°,

1) Berl. Ber. 11, 1887.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 243.
3) Berl. Ber. 11, 1888.

Digitized by Google

feine Blättchen. **Monotolylarsinsäuren** aus den Tetrachloriden (s. o.) mit H^2O; **Orthosäure**: feine verfilzte in H^2O lösliche Nadeln, Schmp. 159—160°; Ag-salz weiss, amorph; **Parasäure**: lange dünne Nadeln, bei 300° noch ungeschmolzen, aber sich bräunend. Ag-salz weiss, amorph, durch Alkohol krystallinisch.

Naphtylarsinsäure, $C^{10}H^7AsO^3H^2$. Aus $AsCl^3 + Hg(C^{10}H^7)^2$ durch Behandeln des öligen Rohproducts mit Chlor und Zersetzen mit H^2O. Aus H^2O: farblose Nadeln, Schmp. 197°. — Eine entsprechende Sb-verbindung konnte so nicht dargestellt werden. (W. Kelbe[1]).

Amidosäuren.

Glycocoll und Guanidincarbonat bilden ein Doppelsalz: $C^2H^5NO^2 + (CN^3H^6)^2CO^3 + H^2O$ in rhombischen Tafeln; durch weiteres Erhitzen entstehen NH^3, CO^2 und Glycocyamin (M. Nencki[2])).

Glycocoll aus Elastin: siehe Leucin.

Die Einwirkung von Bromwasser und von N^2O^3 auf **Phenylglycocoll** studirt P. Schwebel[3]). Durch allmäligen Zusatz von Bromwasser zur verdünnten wässrigen Lösung des Phenylglycocolls entsteht sofort ein weisser Niederschlag.

Tribromphenylglycocoll, $\begin{matrix} CH^2_NHC^6H^2Br^3 \\ | \\ CO_OH \end{matrix}$. In Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Eisessig löslich. Aus letzterem krystallisirt es in weissen mikroskopischen Nadeln.

Nitrosophenylglycocoll, $\begin{matrix} CH^2_N(NO)C^6H^5 \\ | \\ CO_OH \end{matrix}$, entsteht als Niederschlag durch Zusatz von KNO^2 zur Lösung des Phenylglycocolls in H^2SO^4. Man filtrirt am Besten die zunächst ausfallende unreine Masse ab, die Mutterlauge liefert alsdann das Nitrosoprodukt in langen glänzenden gelben spröden Nadeln. Schmp. 105°. Zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction ausgezeichnet. In Alkohol und Aether ausserordentlich, in warmem H^2O leicht, in kaltem weniger löslich. Zersetzt sich beim Kochen. Zeigt die Eigenschaften einer Säure: in NH^3, in Na^2CO^3 leicht löslich, aus ersterem durch HCl abscheidbar, giebt ein (beim Kochen sich zersetzendes) Ag-salz in mikroskopischen sternförmigen Krystallen.

Tolylglycocoll, $\begin{matrix} CH^2_NHC^7H^7 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, wurde von P. Schwebel[4]) mit Harnstoff auf 150° erhitzt. Es findet kleine glatte Reaction Statt

1) Berl. Ber. 11, 1499.
2) J. pr. Ch. 17, 477.
3) Berl. Ber. 11, 1131.
4) Berl. Ber. 11, 1128.

Digitized by Google

(im Gegensatz zu Phenylglycocoll [1]); als Produkte wurden nachgewiesen: Tolylhydantoïn, Tolylhydantoïnsäure, Toluidin H^2O, NH^3, und eine einem Monotolylharnstoff ähnlich sich verhaltende Substanz.

Bildung der **Hippursäure** im Organismus und Antheil der Niere daran; G. Bunge und A. Schmiedeberg [2]).

Hippursäure schmilzt nach Campani [3]) bei 188°,5 [187°,5 Conrad]. Sie löst sich in 50 Theilen kalten, 3 Thln. kochenden Amylalkohols.

Hippursäure-Amyläther wird schwer aus der Säure und Amylalkohol durch Einleiten von HCl in das kochende Gemisch, besser durch Einwirkung von Jodamyl auf Silberhippurat bei Gegenwart von Amylalkohol (160°) erhalten. Farblose Nadeln, bei 27—28° schmelzend und bei 21° wieder erstarrend. Bemerkenswerth ist der niedrige Schmelzpunkt gegenüber den höher schmelzender Methyl- (80°,5) und Aethyläthern (60°,5).

Amidobuttersäure: W. Heintz [4]).

Amidoisobutylameisensäure, $C^4H^8{}^{NH^2}_{COOH}$ (Isopropylglycocoll). E. Schmidt und R. Sachtleben [5])). Aus Bromisobutylameisensäure und NH^3. Identisch mit der Amidovaleriansäure von Clark und Fittig [6]).

Leucin und **Glycocoll** aus Elastin durch Fäulniss: G. Wälchli [7]).

Leucin (und Tyrosin) als Zersetzungsprodukte des Bluts durch Bacillenfäulniss: C. Kaufmann [8])).

Leucin in Kürbiskeimlingen: E. Schulze und J. Barbieri [9]).

Leucin liefert mit Benzoylchlorid bei 100° einen weissen amorphen, in heissem Alkohol unlöslichen Körper: **Leucinanhydrid**, $[C^6H^{10}(NH^2)O]^2O$, welches nur schwer wieder H^2O aufnimmt, und eine in Alkohol lösliche Substanz $C^{26}H^{32}N^2O^5 = [C^6H^9(C^7H^5O)(NH^2)O]^2O$ = **Benzoylleucinanhydrid.** Gelbes in H^2O unlösliches Pulver, bei 85° schmelzend, mit heissem Wasser in Benzoësäure und obiges Leucinanhydrid sich zerlegend. [A. Destrem [10])].

Erhitzt man hingegen Benzoësäure mit **Leucin** auf 200°, so erhält man neben **Leucimid,** $C^6H^{11}NO$ das **Benzoylleucin,** $C^6H^{11}(C^7H^5O)NO^2$ als weisse krystallinische Verbindung, die auf dem Platinblech erhitzt wie Hippursäure Benzoësäure und einen kohligen Rückstand giebt. M. A. Destrem [11]).

---

1) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 270.
2) Arch. Pharm. [3], **18**, 553.
3) Gaz. ch. it. **8**, 57; Berl. Ber. **11**, 1247.
4) Ann. Ch. **192**, 343.
5) Ann. Ch. **193**, 87.
6) Ann. Ch. Ph. **189**, 200.
7) J. pr. Ch. **17**, 71.
8) J. pr. Ch. **17**, 79.
9) Berl. Ber. **11**, 1233.
10) Compt. rend. **86**, 484.
11) Bull. soc. chim. **30**, 481.

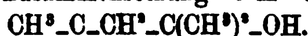
Digitized by Google

Amidotrimethylbutilactid, $C^7H^{13}NO^2$ entsteht, wie früher [1]) berichtet, aus dem salzsauren Salz einer aus Blausäure und Diacetonamin gebildeten Basis $C^7H^{14}N^2O$, HCl, dem »Carbylodiacetonamin« [2]) durch Kochen mit rauchender HCl. Die Lactidnatur ersterer Substanz beweist W. Heintz [3]) jetzt durch Ueberführung in die entsprechende **Amidotrimethyloxybuttersäure**, $C^7H^{15}NO^3$, welcher er die Constitution

$$\begin{array}{l} CH^3_C(OH)_CH^2_C(CH^3)^2_NH^2 \\ \quad | \\ \; COOH \end{array}$$

zuschreibt. Die Ueberführung wird durch Kochen mit BaO^2H^2 bewirkt, ist aber nicht vollständig. Cu-salz: Sehr kleine nadelförmige grünblaue Krystalle, in kochendem H^2O sehr schwer löslich, in Alkohol reichlicher. Formel: $C^7H^{13}NO^3Cu + 2H^2O$, aus Alkohol etwas alkoholhaltig kryst. Freie Säure: aus dem Cu-salz durch H^2S. Farblose klinorhomboidische Prismen, in kochendem Alkohol kaum, in heissem und kaltem H^2O fast gleich leicht löslich. Ag-salz existirt. Sulfat: $(C^7H^{15}NO^3)^2H^2SO^4$ Syrup oder Krystalldrusen, in H^2O und C^2H^5OH sehr leicht löslich; Chlorhydrat: $C^7H^{15}NO^3$, HCl leicht löslich.

In einer folgenden Abhandlung [4]) zeigt W. H., dass durch N^2O^3 aus dem Amidotrimethylbutilactid eine in Tafeln krystallisirende Verbindung entsteht, welche die Zusammensetzung $C^7H^{12}O^3$ besitzt:



Trimethyloxybutilactid,

$$\begin{array}{l} CH^3_C_CH^2_C(CH^3)^2_OH. \\ \quad |{>}O \\ \; CO \end{array}$$

In H^2O, C^2H^5OH, $(C^2H^5)^2O$ leicht löslich. Scheint durch Kochen mit $Ba(OH)^2$ in eine Dioxysäure übergeführt zu werden.

Ein **Glutaminsäure-Amid** ist nach E. Schulze und A. Urich [5]) im Saft der Zuckerrüben enthalten; es konnte aus letzterem Glutaminsäure dargestellt werden, welche durch N^2O^3 und dann HJ normale Brenzweinsäure lieferte. Ausserdem wurde **Asparaginsäure** darin aufgefunden, aber andere Säuren waren nicht vorhanden.

Asparaginsäure (resp. Asparagin) ist neben Glutaminsäure im Saft der Kürbiskeimlinge enthalten (E. Schulze und J. Barbieri) [6]).

Diäthylcarbopyrrolamid, $C^4H^3{}^{NC^2H^5}_{CONHC^2H^5}$, giebt mit Bromwasser einen in H^2O löslichen und einen darin unlöslichen neuen Körper. Letzterer krystallisirt aus verd. Alkohol in sehr zarten, langen, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 120—121° und besitzt die Zusammensetzung $C^4Br^3{}^{NC^2H^5}_{CONHC^2H^5}$; ersterer — harte durchsich-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 255.
2) vgl. dies.
3) Ann. Ch. 192, 329.
4) Ann. Ch. 192, 356.
5) Z. anal. Ch. 17, 104.
6) Berl. Ber. 11, 710.

Digitized by Google

tige Krystalle — verhält sich säureartig und kann auch aus der Tribromverbindung mit Bromwasser dargestellt werden. Seine Formel ist $C^9H^{12}Br^3N^2O^3$; ausser ihm entsteht HBr.

Dimethylcarbopyrrolamid verhält sich ähnlich. [Ch. A. Bell [1].]

Taurin oxydirt durch $KMnO^4$: J. Guareschi [2]).

Taurin reducirt Mercuronitrat nicht. (Fr. Hofmeister [3]).)

Methyltaurin, $\begin{array}{l}CH^2_NH_CH^3\\ |\\ CH^2SO^3H\end{array}$ erhält E. Dittrich [4]) durch Erhitzen von chloräthylsulfosaurem Silber oder besser -Methylamin (s. d.) mit überschüssiger bei 0° gesättigter Methylaminlösung auf 110—120° während 5—6 Stunden. Ausser Methyltaurin entsteht CH^5N, HCl. Ausbeute im zweiten Fall 60% der berechneten. — Grosse, harte, glasglänzende, trikline Prismen, leicht in Wasser ($7^1/_2$ mal. leichter als Taurin), nicht in Alkohol und in Aether löslich. Schmelzendes KOH zersetzt; N^2O^3 soll liefern N-gas und Isaethionsäure. Schmp. 241—242°. Reaction sauer, aber keine Säure. In HCl und HNO^3 unveränd. löslich. Pt-salz existirt nicht.

Durch Vereinigung mit Cyanamid wird Methyltaurocyamin (s. d.) gebildet.

Ammoniakderivate von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren.

Aldehyd-Ammoniak und **Acroleïn** erzeugen mit einander **Acroleïn-Ammoniak** und Aldehyd (H. Schiff [5])).

Aldehyd-Ammoniak und Valeraldehyd: vgl. Abhandlung.

Chloral-Ammoniak liefert nach R. Schiff [6]) mit Anilin nicht die von ihm und G. Tassinari früher beschriebene Substanz, $C^{20}H^{20}Cl^6N^6O$ [7]), sondern $C^9H^8Cl^3NO = CCl^3_CH\left\langle\begin{array}{l}N{=}CH_C^6H^5\\ OH\end{array}\right.$.

Schneeweisse Blättchen vom Schmp. 130°. Durch verdünnte Säuren leicht zersetzt; besonders leicht beim Kochen in Alkohol mit Substanzen, die NH^3 leicht aufnehmen (z. B. Phenylsenföl, welches dabei Monophenylsulfoharnstoff bildet). — Aehnliche Verbindungen bewirken Valeraldehyd, Furfurol, Oenanthol und Acetaldehyd.

Butylchloral-Ammoniak wird durch langes Stehen mit Benzaldehyd und wenig Alkohol umgewandelt in **Trichlorbutylidenimid**. (Siehe dies). Es erfolgt also nur H^2O-Austritt. (R. Schiff [8]).)

Methylidenimid-Silbernitrat. Scheint neben ameisensaurem Silber beim Umkrystallisiren des durch $CH^2O + NH^3 + AgNO^3$ erhal-

1) Berl. Ber. 11, 1810.
2) Gaz. ch. it. 8, 255.
3) Ann. Ch. 192, 362.
4) J. pr. Ch. 18, 63.
5) Gaz. ch. it. 8, 435.
6) Berl. Ber. 11, 2166.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 223.
8) Berl. Ber. 11, 2167.

Digitized by Google

tenen schwärzlichen Niederschlags aus Ammoniak von A. Goldschmidt [1]) gewonnen worden zu sein.

Das von W. Mixter und von A. Goldschmidt [2]) dargestellte „**Aethylidenimid-Silbernitrat**", $C^4H^{10}N^3O^3Ag$, (wohl $(CH^3_CH{=}NH)^2 AgNO^3$) ist von A. G. [3]) weiter untersucht worden. Man erhält die Verbindung in schönen Krystallen, wenn man ihre Lösung in NH^3 im Dunkeln über H^2SO^4 verdunsten lässt. Zu bemerken ist, dass bereits O. Wallach [4]) dieselbe dargestellt, jedoch keine Analyse mitgetheilt hat. Den H^2O-Gehalt der aus NH^3 krystallisirten Verbindung bestätigt A. G., schreibt ihr jedoch (gegen Mixter) die Formel $2C^4H^{10}N^3O^3Ag + H^2O$ zu. — Ausbeute quantitativ.

Ueber das noch unbekannte **Trichloräthylidenimid** vgl. man M. Nenki und F. Schaffer [5]).

Trichlorbutylidenimid, $C^3H^4Cl^3_CH{=}NH$. Analog dem Trichloräthylidenimid [6]) entsteht es aus Butylchloralcyanhydrat durch einstündiges Digeriren mit überschüssigem trockenem Ammoniumacetat bei mässiger Temperatur und Eingiessen in Wasser als eine in heissem Wasser und Benzol, sowie Aether und Weingeist leicht lösliche Krystallkruste. Im Sonnenlicht sich zersetzend unter theilweiser Verflüchtigung. Schmp. 164—165°, bei 192° Zersetzung.

Butylchloralcyanhydrat und essigsaures Anilin geben kein krystallisirbares Produkt. (A. Pinner und F. Klein [7])).

Dasselbe Trichlorbutylenimid ist von R. Schiff [8]) aus Butylchloralammoniak unter Vermittlung von Benzaldehyd erhalten worden. Nach R. S. ist es jedoch durchaus lichtbeständig, schneeweiss und schmilzt bei 169—170°.

Amylidenimid-Silbernitrat, $C^{10}H^{22}N^3O^3Ag$ (wohl $[C^4Hg_CH{=}NH]^2 . AgNO^3$) (A. Goldschmidt [9]). Durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Valeraldehyd-Ammoniak mit starker $AgNO^3$-lösung als weisser flockiger Körper — wenn gleich nicht leicht rein zu erhalten. In H^2O, Alkohol, Aether schwer, in NH^3 leicht löslich; mit Wasser gekocht: Silberspiegel.

Hingegen schreibt W. G. Mixter [10]) dem bei freiwilligem Verdunsten einer alkoholischen und ammoniakalischen Lösung von Valeralammoniak, zu welcher $AgNO^3$ im Ueberschuss zugefügt ist, entstehenden „**Amylidenamin-Silbernitrat**" die (weniger wahrscheinliche) Formel $C^{15}H^{33}N^4O^3Ag + 3H^2O$ zu.

1) Berl. Ber. **11**, 1200.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 225.
3) Berl. Ber. **11**, 1198.
4) Sitzungsber. der niederrhein. Gesellschaft zu Bonn 1874, S. 36.
5) J. pr. Ch. **18**, 430.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 227.
7) Berl. Ber. **11**, 1491.
8) Daselbst **11**, 2167.
9) Berl. Ber. **11**, 1200.
10) Sill. amer. J. **15**, März 1878, p. 205.

Digitized by Google

Hugo Schiff[8]) hat **Aldehyde** und **Amine** sowie **Harnstoffe** verschiedener Art auf einander einwirken lassen und ist so zu einer Reihe neuer theils basischer, theils neutraler Verbindungen gelangt. 1) Glyoxal und Anilin geben $C^{28}H^{24}N^4$, dessen Chloroplatinat ist $(C^{28}H^{24}N^4HCl)^2 + PtCl^4$. Glyoxal und m-Toluylendiamin reagiren im Verhältniss $2C^7H^{10}N^2 + 2C^2H^2O_{}^{\,2}3H^2O$. Glyoxal und Benzidin geben vielleicht $\begin{matrix} C^6H^4_NH_CHOH \\ | \qquad\quad | \\ C^6H^4_NH_CHOH \end{matrix}$; die Verbindung löst sich in Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Benzidin und Acetaldehyd, Valeral, Oenanthol, Furfurol, Benzaldehyd und Salicylaldehyd bilden ebenfalls Verbindungen. Die der drei Ersten sind krystallinische Pulver. Das bei 113—115° schmelzende Oenantholderivat ist in Benzol und Aether löslich. Das Furfurolderivat krystallisirt gut aus Weingeist; das Benzaldehydderivat am besten aus Benzol in grossen, silberglänzenden Blättern, Schmp. 231 bis 232°. Das Acetaldehydderivat gibt ein Chloroplatinat, $(C^{16}H^{16}N^2HCl)^2 + PtCl^4$. Das Furfurolderivat gibt in alkoholischer Lösuug mit Mineralsäuren, namentlich HCl prachtvoll roth gefärbte Verbindungen. Diphenylamin, m-Toluylendiamin geben mit Furfurol Verbindungen, welche mit Säure metallisch glänzende mit rother Farbe in Weingeist lösliche Salze bilden. Bei der Bildung der Basen wird für jedes NH^2 unter Wasserabscheidung ein $C^5H^4O^2$ aufgenommen und bei der Bildung der Chlorhydrate tritt für jedes HCl auch wieder ein H^2O in die Verbindung ein. Die Chlorhydrate zersetzen sich auch leicht unter Entfärbung in Furfurol und Chlorhydrat des aromat. Amins, namentlich in directem Sonnenlicht. m-Amidobenzoësäure vereinigt sich direct mit Furfurol zu $C^6H^4\begin{cases} NH^2_C^5H^4O^2 \\ COOH \end{cases}$; rothgrüne, metallglänzende Nadeln.

Mit Amidophenol verbindet sich Furfurol unter Austritt von H^2O zu $C^6H^4_OH(N{=}C^5H^4O)$, Oxyfurfuranilin; Schmp. 180—182° (wobei Zersetzung eintritt). Amidosalicylsäure verhält sich gegen Furfurol wie Amidobenzoësäure.

Im Wesentlichen den gleichen Charakter trägt eine Verbindung an sich, welche A. Ladenburg [1]) aus p-Phenylendiamin und Benzaldehyd erhalten hat (siehe bei Phenylendiamin). Dieselbe spaltet sich bei Einwirkung von Säuren unter Aufnahme in Wasser in ihre Componenten. Ganz verschieden von diesen Aldehydderivaten sind aber die von A. Ladenburg [2]) entdeckten sog. Aldehydine (siehe bei aromat. Kohlenwasserstoffen: Allgemeines). Benzidin und

8) Berl. Ber. 11, 830, 1694, 1840.

1) Berl. Ber. 11, 599.

2) Berl. Ber. 11, 590, 835, 1648 u. ff.

Digitized by Google

Harnstoff reagiren im Verhältniss $C^{12}H^{8}(NH^{2})^{2}+2CO(NH^{2})^{2}-2NH^{3}$. Benzidin und Senföle reagiren gleichfalls, ebenso Sulfoharnstoff und Oenanthol. Auf die obigen Angaben Schiff's sei verwiesen.

Carbothialdin wird durch kalte $KMnO^{4}$-lösung oxydirt zu Aldehyd, Blausäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Die wässrige Lösung des Carbothialdins giebt nach einigem Stehen oder leichtem Erwärmen mit $Fe^{2}Cl^{6}$ Rhodanreaction, nach dem Kochen damit FeS. Sulfoharnstoffderivate zeigen nicht dies Verhalten. Durch Oxydation mit $Fe^{2}Cl^{6}$ in salzsaurer Lösung oder mit Chlorwasser in der Kälte entsteht keine Sulfosäure, sondern ein weisser Niederschlag von **Sulfocarbaminbisulfid**[1]), $\begin{matrix} NH^{2}-CS-S \\ | \\ NH^{2}-CS-S \end{matrix}$ (70% der theor. Ausbeute). Der Zusatz von $Fe^{2}Cl^{6}$ muss langsam erfolgen (J. Guareschi[2])). — Auf Grund dieser Reactionen erachtet J. G. für das Carbothialdin die Formel von Mulder[3]) $NH^{2}-CS-SN(CHCH^{3})^{2}$ für »quasi erwiesen« und fasst es als »Diäthylenammoniumsulfocarbamat« auf[4]). Bei dieser Gelegenheit werden einige weitere Reactionen des Carbothialdins angegeben.

Thialdin scheint nach J. Guareschi[5]) eine von Carbothialdin ganz verschiedene Constitution zu besitzen, da es durch Oxydation mit $KMnO^{4}$ Aethylidendisulfosäure, $CH^{3}-CH(SO^{3}H)^{2}$, resp. deren K-salz liefert. Ausbeute an letzterem: 90% des angew. Thialdins. Demnach hält J. G.[6]) eine der beiden folgenden Formeln für die Constitutionsformel des Thialdins:



$$C^{2}H^{4}{=}N-C^{2}H^{4}-S-C^{2}H^{4}-SH \quad \text{oder} \quad NH\begin{matrix} C^{2}H^{4}-S \\ C^{2}H^{4}-S \end{matrix}C^{2}H^{4}.$$

Beschrieben werden die Salze dieser Säure.

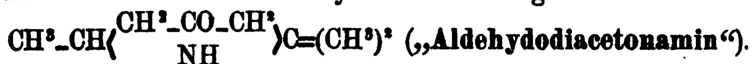
W. Heintz[7]) beschreibt die Nebenprodukte der Einwirkung von HCl auf **HCN + Diacetonamin.** Ausser Amidotrimethylbutilactid (s. d.) entstehen: 1) eine braunextractartige Säure; 2) Amidobuttersäure, deren Ca-salz untersucht wurde, [beide in geringer Menge]; 3) ein in Alkohol und Aether lösliches Oel, das beim Destilliren bis zu 300° destillirt; 4) eine einsäurige Base $C^{7}H^{14}N^{2}O$, die obigem Lactid **isomer** ist. W. H. bezeichnet sie zum Unterschied von jenem, dem „**Carbylodiacetonamin**", als „**Nitrilodiacetonamin**". — Oxalat: $(C^{7}H^{14}N^{2}O)^{2}H^{2}C^{2}O^{4}$: mikroskopische Prismen, in $H^{2}O$ ziemlich lös-

1) Siehe dies.
2) Gaz. ch. it. 8, 246; Berl. Ber. 11, 1383.
3) Zeitschr. f. Ch. 1868, 377.
4) Die angegebenen Thatsachen lassen sich eben so gut z. B. mit einer der Formeln $CS\begin{matrix} SH \\ N\begin{matrix} C^{2}H^{4} \\ C^{2}H^{4} \end{matrix}NH \end{matrix}$ oder $CS\begin{matrix} S-C^{2}H^{4}-N{=}C^{2}H^{4} \\ NH^{2} \end{matrix}$ vereinbaren. [Anm. d. Ref.]
5) Gaz. ch. it. 8, 252. Berl. Ber. 11, 1383.
6) Berl. Ber. 11, 1692.
7) Ann. Ch. 192, 339.

Digitized by Google

lich, in Alkohol unlöslich. Platinsalz: rothgelbe rhombische Prismen, aus heissem Wasser krystallisirend. Krystallbeschreibung von Lüdecke. Formel normal. HCl-salz: farblose Krystalle, nicht untersucht; freie Base: farblose Krystallmasse, zieht CO^2 an. Wird durch conc. HCl bei 110° nicht verändert (im Gegensatz zu seinem Isom.); mit starken Basen giebt es dieselben Produkte wie das mit HCl gekochte Gemisch von $HCN + C^6H^{13}NO$.

Das aus käuflichem Aceton und saurem oxals. **Diacetonamin** entstehende **„Vinyldiacetonamin“** [1]) verdankt, wie W. Heintz [2]) jetzt nachweist, seine Entstehung der Gegenwart von Aldehyd im Aceton. Das Oxalat wird leicht durch 60stündiges Kochen gleicher Mengen sauren oxals. Diacetonamins und Aldehyds mit der 12-fachen Menge Alkohol als krystallinische Abscheidung erhalten. Als wahrscheinliche Formel des Vinyldiacetonamins giebt W. H.:



$$CH^3\text{-}CH\left\langle\frac{CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2}{NH}\right\rangle C{=}(CH^3)^2$$ (**„Aldehydodiacetonamin“**).

Benzaldiacetonamin $C^{13}H^{17}NO$. (W. Heintz [3]). Aus oxalsaurem Diacetoamin und Benzaldehyd durch Kochen in alkoholischer Lösung. Grosse farblose klinorhombische Prismen. Krystallmessungen von Lüdecke. In Aether und C^2H^5OH leicht, in H^2O wenig löslich; die Lösung reagirt alkalisch. Schmp. 61°,2. Destillirt bei 230° unter theilweiser Zersetzung; daneben entsteht eine andere Base. Optisch inactiv [4]). Neutrales Sulfat: Nadeln oder Prismen, in absol. C^2H^5OH fast unlöslich. Nitrat: Nadeln. Neutrales Oxalat: krystallinisch, in Alkohol und H^2O sehr schwer löslich. HCl-salz: Drusen oder Krusten. Platinsalz: warzenförmig: $(C^{13}H^{17}NO^2, HCl)^2PtCl^4$. Angeführt sind weiter das Pikrat, eine Goldverbindung, ein Chromat und Phosphat.

Vanillodiacetonamin, $C^{14}H^{19}NO^3$. Wie das Aldehydodiacetonamin durch Anwendung von Vanillin statt Acetaldehyd zu erhalten. Alkalisch reagirender nicht krystallisirbarer Syrup. Einsäurige Base; wenig in H^2O, leicht in Alkohol löslich. Neutrales Oxalat, Sulfat, Chlorhydrat, Nitrat, Platinverbindung werden beschrieben. Meist nur klein krystallisirend. (W. Heintz [5])).

Ueber **„Mesoxalsäuremonamid“** COOH-C(NH)-COOH: Petrieff [6]).

Als **„Amid des Acetessigäthers“** hat H. Precht [7]) vorläufig eine Substanz bezeichnet, welche er durch Einleiten von trockenem NH^3-gas in mit Eis gekühlten Acetessigäther erhielt. Es wird nahezu

---

1) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 231.
2) Ann. Ch. 191, 122.
3) Ann. Ch. 198, 62.
4) Obgleich ein asymmetrisches C-atom vorhanden ist.
5) Ann. Ch. 194, 53.
6) Berl. Ber. 11, 414.
7) Berl. Ber. 11, 1193.

Digitized by Google

ein Molekül NH^3 aufgenommen; das Produkt erstarrt und man erhält weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 25—28°. Die Analysen entsprechen der Formel $C^6H^{11}NO^2$, wohl $CH^3_C(NH)_CH^2_COOC^2H^5$, so dass die Substanz nach der Gleichung



$$C^6H^{10}O^3+NH^3 = C^6H^{11}NO^2+H^2O$$

entsteht. Alkohol wird nicht abgespalten. — Bildet kurze dicke monocline Prismen; in Alkohol und Aether nach jedem Verhältniss, in H^2O nicht löslich, sich aber damit verflüssigend. Isomer mit dem bei 90° schmelzenden **„Aethylen-Dimethylencarbon-Ammoniak“** Geuthers[1]). Die beim Behandeln des Acetesssigäthers mit NH^3 bei gewöhnlicher Temperatur entstehende Flüssigkeit (die nicht näher charakterisirt wird) geht bei der Destillation etwa zur Hälfte bei 200—210° über; der syrupartige Rückstand wird später krystallinisch und enthält eine gut krystallisirende stickstoffhaltige Säure, die noch nicht untersucht wurde.

Amide; Thiamide; Imidoäther; Imidothioäther.

W. Foster[2]) hat die **Reaction zwischen unterbromigsauren Salzen und stickstoffhaltigen Verbindungen** untersucht. Bei der Zersetzung von Oxamid entwickeln sich 75 Procent des Gesammtstickstoffs als Gas, der Rest bleibt zurück als cyansaures Salz, von Harnstoff werden 92 Procent des Stickstoffs frei, 7.5 bis 8 Procent bleiben in Lösung als cyansaures Salz. Mit Ferrocyankalium erhitzt giebt unterbromigsaures Natrium eine tiefrothe eisensaures Kalium enthaltende Flüssigkeit; ein Drittel des Stickstoffs wird frei, ²/₃ bleiben als Cyanat.

Acetamid reducirt Mercuronitrat nicht (Fr. Hofmeister[3])).

Monobromacetamid (Fr. Kessel[4])). Wird wie Bibromacetamid (siehe dies) erhalten, jedoch muss während der Reaction ab und zu auf 0° gekühlt werden. Krystallisirt strahlig. Ist in H^2O leicht, schwerer in Alkohol, in Aether kaum löslich. Schmelzp. 165°. Giebt auf dem Platinblech NH^4Br und Kohle. — Wird nicht gekühlt, so Zersetzung.

Dibromacetamid. Vorschrift zur Darstellung: Fr. Kessel[5]). Man schüttelt Dibromessigäther mit seinem 6fachen 20%igen wässrigen Ammoniaks, bis er sich in eine weisse feste Masse verwandelt hat (10 Minuten). Ausbeute fast quantitativ.

Aethylacetamid ist von T. H. Norton und J. Tscherniak[6])

1) Arch. Pharm. **125**, 29 u. 201.
2) Ch. Soc. J. 1879, 119; Berl. Ber. **11**, 1695.
3) Ann. Ch. **192**, 362.
4) Berl. Ber. **11**, 2116.
5) Berl. Ber. **11**, 2115.
6) Compt. rend. **86**, 1409; Bull. soc. chim. **30**, 105.

Digitized by Google

durch Chlor in **Monochloräthylacetamid,** durch Brom in Monobromäthylacetamid übergeführt worden; beide Körper wurden nicht ganz rein erhalten. N. und T. schreiben ihnen die Constitution $CH^3_CO_N\langle{}^{C^2H^5}_{Cl(Br)}$ zu. Neutrale, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von unangenehmem, campherartigen Geruch; in Aether, Alkohol und Wasser, nicht in K^2CO^3-lösung löslich; beim Aufbewahren sich zersetzend, ebenso beim Kochen mit NaOH.

Isobutylformamid (Valeramid) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}\rangle CH_CH^2_CONH^2$ (E. Schmidt und R. Sachtleben [1])). Aus dem Methyläther der Säure (s. d.) und NH^3. Seideglänzende in H^2O und C^2H^5OH leicht lösliche sublimirbare Blättchen, Schmp. 135° (das **Valeramid** von Dessaignes und Chautard [2]) schmilzt bei 100°).

Isobutylformanilid. Durch Kochen der Säure mit Anilin erhalten. Lange, farblose Nadeln, schmilzt bei 100°, destillirt bei 300°. (Das Valeranilid von Chiozza [3]) schmilzt bei 115°).

Constitution des **Aethylidendibenzamids** und analoger von E. Hepp (und G. Spiess) [aus Aldehyden + Cyaniden + H^2SO^4] dargestellter Substanzen: A. Pinner und F. Klein [4]).

Dichloracrylsäureamid, $CCl^2{=}CH_CONH^2$. O. Wallach [5]). Seideglänzende verfilzte Nadeln. Schmp. 112—113°. In Aether und Chloroform löslich.

Butylchloralcyanhydrat liefert mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat neben Salmiak und Cyanammonium **Monochlorcrotonamid,** $C^4H^4ClONH^2$, identisch mit dem von Sarnow dargestellten. Schmp. 112°; beginnt schon bei 78° zu sublimiren. Ausbeute bei Anwendung von Ammoniumcarbonat vorzüglich. (A. Pinner und F. Klein [6])).

β-Amidobuttersäure-amid aus NH^3 und Chlorbuttersäureäther: Balbiano [7]).

Aethylglycolamid, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2OC^2H^5}{|\ CONH^2}$ siedet ohne Zersetzung bei 225°. (T. H. Norton und J. Tscherniak [8])).

Monochlorangelactinsäureamid. Pinner und Klein [9]).

Trichloroxyvaleriansäureamid, $C^4H^5Cl^3(OH)CONH^2$ stellen A. Pinner und F. Klein [10]) dar durch Eintragen von Butylchloralcyanhydrat in die fünffache Menge concentrirter H^2SO^4, Stehenlassen

1) Ann. Ch. 193, 87.
2) Daselbst 68, 338.
3) Daselbst 84, 109.
4) Berl. Ber. 11, 11.
5) Ann. Ch. 193, 25.
6) Berl. Ber. 11, 1488.
7) Berl. Ber. 11, 348.
8) Compt. rend. 87, 29.
9) Berl. Ber. 11, 1497.
10) Berl. Ber. 11, 1490.

Digitized by Google

und **Eingiessen in Wasser.** Leicht löslich in Weingeist und Aether, schwer in Wasser und Benzol. Schmp. 119°. Bildet ein HCl-salz. Ein ebenso zusammengesetztes jedoch constant bei 96° schmelzendes Amid entsteht aus Acetylbutylchloralcyanid (siehe dies) und H^2SO^4. Physicalisch isomer?

Aus **Trichloroxyvaleriansäure** und **Ammoniak** entstehen zwei Verbindungen $C^5H^7ClN^2O$ und $C^5H^6ClNO^2$ (Schmp. 113°, resp. über 210° bei vorheriger Zersetzung), von denen erstere durch kalten absoluten Alkohol unter NH^3-austritt in letztere übergeht und in Gegensatz zu diesem eine weisse zersetzliche Ag-verbindung liefert. (A. Pinner und F. Klein[1].)

Constitution: vgl. Abh.

Amid der **Brenztraubensäure,** $CH^3COCONH^2$, aus Acetylcyanid und genau der berechneten Menge concentrirtester HCl in der Kälte: L. Claisen und J. Shadwell[2]). Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; daraus in wohlgebildeten wasserklaren dicken Prismen oder Tafeln krystallisirend; in kaltem Benzol und wasserfreiem Aether schwieriger, in heissem Benzol leichter, in Chloroform reichlich löslich. Schmilzt bei 124—125°, beginnt aber schon von 100° ab in der Benzoësäure ähnlichen Prismen zu sublimiren.

Anilinuvitoninsäure, $C^{20}H^{18}N^2O^4$. (C. Böttinger[3].) Eine neben CO^2 und $C^6H^5NH^2$ durch Zersetzung der Anilbrenztraubensäure[4]) oder direkt aus Anilin und Brenztraubensäure entstehende Substanz. Salzs. Salz: $C^{20}H^{20}N^2O^5$, 2HCl: lange farblose Nadeln, in verd. HCl leicht löslich. Soll bei 110° geben: $C^{20}H^{18}N^2O^4$, $1^1/_2$HCl. Platinsalz: anscheinend Tetraëder. — Ba-salz: Nadeln oder compakte Krystalle. Ag-salz: weisses Pulver[5]).

Diäthylglyoxylsäureamid, $CH(OC^2H^5)^2$_$CONH^2$, (A. Pinner und F. Klein[6])). Entsteht unter gewissen Umständen aus Cyan + Alkohol + HCl. Schmp. 81—82° (nach Schreiber bei 76,5°). Prioritätsreclamation von A. Geuther[7]).

Beim Erhitzen von Sebacinsäure mit Anilin auf 150° soll ausser einem sauren Körper **Sebanilid** entstehen, das in kochendem Alkohol löslich ist (E. Maillot[8])).

Chlormaleïnsäureamid: Ad. Claus[9]).

Ueber die **Constitution** der **Thiamide** hat A. Bernthsen[10]) sich geäussert; der Schwefel ist in ihnen mit grosser Wahrscheinlichkeit doppelt gebunden.

---

1) Berl. Ber. 11, 1495.
2) Berl. Ber. 11, 620, 1563.
3) Ann. Ch. 191, 321.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 206.
5) Einzelne mitgetheilte Analysen weichen beträchtlich von der berechneten Zusammensetzung ab.
6) Berl. Ber. 11, 1473.
7) Daselbst 11, 2093.
8) Compt. rend. 87, 737.
9) Ann. Ch. 191, 83.
10) Ann. Ch. 192, 45, 55.

Digitized by Google

H. Leo hat seine bereits vorläufig veröffentlichten Untersuchungen über **Thiamide** jetzt ausführlich mitgetheilt [1]).

Eine neue Methode, **Thiamide** darzustellen, haben A. W. Hofmann [2]) und A. Bernthsen [3]) aufgefunden. Man erhitzt die entsprechenden Amide kurze Zeit mit Schwefelphosphor, wodurch der O der Amide gegen S ausgetauscht wird.

Formothiamid scheint aus Formamid und P^2S^5 als gelbes Oel von unangenehmem Geruch und höchst bitterem Geschmack, welches Pb-salze weiss fällt, zu entstehen (A. W. H.).

Formothianilid, $H_CS_NHC^6H^5$. Formanilid wird mit P^2S^5 (im Verhältniss von 5 Thl. zu 3 Thl.) gemischt und 5—10 Minuten in einer Schale erhitzt; das Rohprodukt wird mit verdünnter Natronlauge gerieben und das Thiamid aus dem Filtrat durch HCl gefällt. Schöne weisse Krystalle. Identisch mit dem von A. W. H. aus $C^6H^5NC+H^2S$ erhaltenen Formothianilid. Ausbeute bis zu 60%.

Acetothiamid, $CH^3_CS_NH^2$. Aus dem Rohprodukt der Einwirkung von P^2S^5 auf Acetamid durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser rein zu erhalten. Identisch mit dem Acetothiamid, welches A. Bernthsen aus Acetonitril + NH^3+H^2S dargestellt hat [4]) und jetzt genauer beschreibt [5]). Schmp. 107½—108½°. Kleine oft sphäroidisch oder reihenweise an einander gelagerte monokline Tafeln. Krystallbeschreibung: C. Bodewig. $HgCl^2$ gibt eine Verbindung in weissen Nadeln.

Acetothianilid, $CH^3_CS_NHC^6H^5$. Aus Acetanilid + P^2S^5. Schmp. 75°. Identisch mit dem von H. Leo dargestellten Thiamid [6]).

Benzothianilid, $C^6H^5_CS_NHC^6H^5$ [7]) und **Phenylacetothiamid**, $C^6H^5CH^2CSNH^2$, wurden von A. B. [8]) in analoger Weise gewonnen.

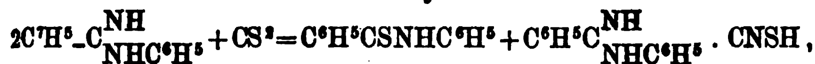
Natriumthiacetanilid, $CH^3_C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr S}{NNaC^6H^5}$ beschreibt O. Wallach [9]). Erhalten durch Lösen des Thiamids in NaOH. Weisse compacte Krystalle.

Ueber die **Beziehungen** zwischen den **Amidinen** und den **Thiamiden** hat A. Bernthsen [10]) Ausführliches veröffentlicht. Ausser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff [11]) auf Amidine erhält er Thiamide durch Erhitzen von Amidinen mit CS^2 auf 100—120°, zuweilen schon bei niedrigerer Temperatur. Daneben entsteht eine Sulfocyanverbindung. So liefert Benzenylmonophenylami-

1) Inaug.Diss. Bonn, 1878.
2) Berl. Ber. 11, 338; Berl. Monatsb. 1878, 265.
3) Berl. Ber. 11, 503, 504.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 252.
5) Ann. Ch. 192, 45.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 255.
7) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 253.
8) l. c.
9) Berl. Ber. 11, 1590.
10) Ann. Ch. 192, 29.
11) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 253.

Digitized by Google

din **Benzothianilid** und sulfocyansaures Amidin:



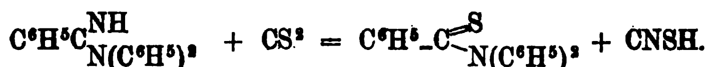
$$2C^7H^5-C\begin{matrix}NH\\NHC^6H^5\end{matrix}+CS^2=C^6H^5CSNHC^6H^5+C^6H^5C\begin{matrix}NH\\NHC^6H^5\end{matrix}.CNSH,$$

Benzenyldiphenylamidin: **Benzothianilid** und Phenylsenföl:



$$C^6H^5-C\begin{matrix}NC^6H^5\\NHC^6H^5\end{matrix}+CS^2=C^6H^5CSNHC^6H^5+C^6H^5NCS;$$

Benzenylisodiphenylamidin + CS^2 das schon (aus derselben Base durch H^2S erhaltene) **Benzodiphenylthiamid** [1]) neben rhodanwasserstoffsaurem Amidin:



$$C^6H^5C\begin{matrix}NH\\N(C^6H^5)^2\end{matrix}+CS^2=C^6H^5-C\begin{matrix}S\\N(C^6H^5)^2\end{matrix}+CNSH.$$

Die krystallographische Beschreibung des genannten Thiamids giebt C. Bodewig. Durch Reduction des Benzodiphenylthiamids mit Zn + HCl entsteht Benzyldiphenylamin, $N\begin{matrix}C^7H^7\\(C^6H^5)^2\end{matrix}$.

Acetodiphenylthiamid. Aus Aethenylisodiphenylamidin (s. dies) und CS^2. Kleine hellgelbe Täfelchen vom Schmelzp. 111°, in Wasser wenig, in Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich. — Nach denselben Methoden sind von A. B. u. H. Trompetter [2]) weiter gewonnen worden:

Acetothiotoluidid, $CH^3CSNHC^7H^7$. Weisse oder schwachgelbe kleine Prismen von bitterem Geschmack. Schmp. 127,5—128°.

Benzothiotoluidid [3]).

Acetonaphtylthiamid, $CH^3CSNHC^{10}H^7$. Weissgelbe Tafeln. Schmp. 95½—96°. Giebt die Reduction mit Zn + HCl Aethylnaphtylamin, $NH\begin{matrix}C^2H^5\\C^{10}H^7\end{matrix}$.

Benzamidotolylthiamid, $C^6H^5CSNHC^6H^3(CH^3)(NH^2)$. Schmelzpunkt 197°. Mittelst Toluylendiamin.

Benzonaphtylthiamid, $C^6H^5CSNHC^{10}H^7$. Gelbe glänzende Blätter. Schmp. 147°.

Die Reduction des **Benzothiamids** durch Natriumamalgam ist jetzt von A. Bernthsen [4]) genauer beschrieben worden. Es entstehen u. A. Benzothialdehyd und Benzylamin.

Benzothianilid wird durch Zn + HCl reducirt zu Benzylanilin $NH\begin{matrix}C^7H^7\\C^6H^5\end{matrix}$.

A. Pinner und Fr. Klein [5]) haben die Umwandlung der Nitrile in **Imidoäther** durch Behandeln derselben mit Alkoholen und Salzsäuregas weiter untersucht.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 253.
2) Berl. Ber. 11, 1756.
3) l. c.
4) Ann. Ch. 192, 48. Siehe Jahresber. f. r. Ch. 1877, 252.
5) Berl. Ber. 11, 4.

Digitized by Google

Benzimidobutyläther wird durch C^2H^5J nicht äthylirt; durch Essigsäureanhydrid entsteht daraus neben Butylacetat eine Verbindung $C^6H^5\text{-}C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^2H^3O\end{smallmatrix}$ (Schmp. 116°; keine Base mehr); N^2O^3 liefert vielleicht ein Nitrosoprodukt.

Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch von **Blausäure** und **absolutem Alkohol** entsteht kein Formimidoäthyläther $HC\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^2H^5\end{smallmatrix}$. Vrgl. Blausäure.

Acetonitril bildet beim Behandeln mit Alkohol und HCl eine Krystallmasse, wahrscheinlich $CH^3C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^2H^5\end{smallmatrix} + HCl$, deren Untersuchung A. P. und F. K. [1]) in Aussicht stellen.

Auch **β-Cyannaphthalin** liefert mit Alkohol und Salzsäure einen **Naphtimidoäthyläther**, $C^{10}H^7C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^2H^5\end{smallmatrix} + HCl$ und einen **Naphtimidoisobutyläther**, aus welchen dann Naphtamidin und **β-Naphtimidoacetat** $C^{10}H^7C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^2H^3O\end{smallmatrix}$ dargestellt wurden.

Bei Einwirkung von **Salzsäure** und **Alkohol auf Cyan**, [welche bereits von Volhard [2]) studirt wurde], haben A. Pinner und F. Klein [3]) neben C^2H^5Cl Ameisenäther und Urethan $CO\begin{smallmatrix}NH^2\\ OC^2H^5\end{smallmatrix}$ ein in Alkohol wenig lösliches feines weisses Pulver erhalten. Dieses gab nach dem Trocknen beim Schütteln mit gepulvertem Kalihydrat und absolutem Aether an letzteren grosse zunächst nur gelb (bald dunkler) gefärbte Prismen ab, die wahrscheinlich den gesuchten **Oximidoäthyläther**, $\begin{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}=NH\\ -OC^2H^5\end{smallmatrix}\\ |\\ C\begin{smallmatrix}-OC^2H^5\\ =NH\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$, darstellen. Derselbe schmilzt bei ca. 25° und siedet anscheinend ohne erhebliche Zersetzung bei ca. 170°; er scheint sehr unbeständig zu sein.

Aus Isobutylalkohol, HCl und Cyan soll ein analoger **Oximidoisobutyläther** neben Isobutylurethan entstehen. — Die Bildung der Urethane erklären A. P. und F. K. durch eine secundäre Reaction.

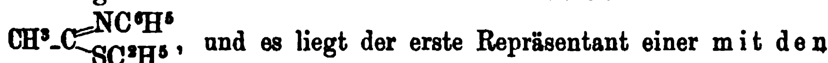
Natriumthiacetanilid (s. o.). O. Wallach [4]). Gibt mit C^2H^5Br bei 100° kein äthylirtes Thiamid, wie anfänglich erwartet, sondern ein schwefelhaltiges Oel. Dies wird auch erhalten, wenn man die alkoholischen Lösungen von Thiacetanilid und von der äquivalenten Menge Na mischt und darauf C^2H^5Br einträgt. NaBr scheidet sich sofort

---

1) Berl. Ber. **11**, 1485.
2) Ann. Ch. **158**, 118.
3) Berl. Ber. **11**, 1481.
4) Berl. Ber. **11**, 1590.

Digitized by Google

ab. Das beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Oel destillirt unzersetzt mit H^2O-Dämpfen und siedet unzersetzt bei 250° (uncorr.) Ausbeute ganz vorzüglich. Zusammensetzung $C^{10}H^{13}NS$. In H^2O und Alkalien unlöslich, mit C^2H^6O und Aether mischbar. Die ätherische Lösung +HCl-gas gibt ein weisses Salz als Niederschlag; dies liefert $+PtCl^4$ selbst in sehr verdünnter Lösung ein krystallinisches Platinsalz $[C^{10}H^{13}NS, HCl]^2+PtCl^4$. Durch verdünnte Säuren wird das Oel zerlegt; es entstehen Salze des Anilins neben einem leichtflüchtigen Oel, das einen $S_C^2H^5$-rest enthält [Thiacetsäureäther?]. Daraus ergibt sich als wahrscheinliche Constitution der Substanz:



$CH^3_C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC^6H^5}{-SC^2H^5}$, und es liegt der erste Repräsentant einer mit den Thiamiden isomeren Körperclasse vor. Ueber die Bildung desselben stellt O. W. zwei verschiedene Ansichten auf. Die zweite derselben stützt sich darauf, dass auch C^2H^5Br sich an Thiacetanilid selbst addirt und KOH daraus ein mit obiger Base identisches Oel liefert.

Durch Anwendung von CH^3J statt C^2H^5Br entsteht unter nicht minder glatter Reaction die Verbindung $C^9H^{11}NS$. Farbloses Oel vom Siedepunkt 240°. Verhält sich analog $C^{10}H^{13}NS$.

Monochloressigäther und Natriumthiacetanilid dagegen liefern NaCl, ein stinkendes S-haltiges Oel und eigenthümlicher Weise Aethenyldiphenylamidin $CH^3_C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NC^6H^5}{-NHC^6H^5}$.

A. Pinner und Fr. Klein[1]) erhielten durch Einleiten von HCl-gas in ein Gemisch von Benzonitril und Amylmercaptan unter Erstarren der Mischung einen den Imidoäthern $R_C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-OR^1}$ entsprechenden **„Imidothioäther"**, $R_C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-SR}$, als salzsaures Salz. Salzsaurer Benzimidothiamyläther, $C^6H^5_C\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{-SC^5H^{11}} \cdot HCl$: geruchlose in weissen platten Nadeln krystallisirende Verbindung. Freie Base: farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. (Wahrscheinlich ist diese Substanz mit den von O. Wallach[2]) aus Acetothianilid und C^2H^5Br resp. CH^3J entstehenden Verbindungen gleich constituirt.)

Blausäure; Cyanide; Isonitrile; Cyansäure; Sulfocyansäure; Senföle.

Einwirkung von HCl auf **Cyan** und Alkohol siehe unter »Imidoäther«.

1) Berl. Ber. 11, 1825. 2) Siehe oben.

Digitized by Google

Prüfung auf Blausäure und $Hg(CN)^2$ mittelst Bildung von Berlinerblau: F. Selmi [1]). Der Zusatz überschüssigen Eisenoxydsalzes ist zu vermeiden.

Die Empfindlichkeit einiger Reactionen auf **Blausäure** untersuchen A. Link und R. Möckel [2]).

Blausäure wird von H. C. Vielhaber [3]) im Bittermandelwasser durch Titriren mit Silberlösung bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd und Kaliumchromat bestimmt.

Volumetrische Bestimmung von **Cyaniden** mittelst $HgCl^2$: J. B. Hannay [4]).

Beim Einleiten von HCl-Gas in ein gut gekühltes Gemisch von **Blausäure** und absolutem Alkohol treten in kurzen Intervallen Detonationen ein, und es entstehen schliesslich Salmiak, C^2H^5Cl, Ameisensäureäther und bei 195—196° siedender Diäthylglyoxylsäureäther $CH(OC^2H^5)^2_COOC^2H^5$, resp. u. A. das corresp. Amid $CH(OC^2H^5)^2_CONH^2$. Bei analoger Verwendung von Isobutylalkohol statt Aethylalkohol entsteht der Isobutyläther resp. das Amid der Disobutylglyoxylsäure, $CH(OC^4H^9)^2_COOH$. (A. Pinner und T. Klein [5]).

Die Addition der **Blausäure** an Benzoylanilid hat C. O. Cech untersucht [6]).

Einwirkung von **Blausäure** auf **Diacetonamin**, siehe letzteres.

Ponsaelion nennt L. Thompson [7]) einen beim Schütteln einer Lösung von **Cyanquecksilber** in Aetzkali mit Schwefelkohlenstoff oder beim Durchleiten von CS^2-haltigen Leuchtgas durch genannte Lösung entstehenden scharlachrothen (zunächst weissen, gelben, braunen, schwarzen) Körper von der Zusammensetzung HgS^3CH. Die zu Anfang sich bildende weisse Substanz enthält „**Cyanon**", ist explosiv und liefert eine entsprechende, ebenfalls explosive Cu-verbindung, auf welche die beim Löthen alter Gasometer häufig vorkommenden Explosionen zurückgeführt werden.

Verhalten von **Cyankalium** gegen Diäthylcarbinoljodür und Amylenjodhydrat: A. Saytzeff [8]).

Verhalten von Tetrachloräther gegen **KCN**: J. Busch [9]).

Ueber die Bildung des Dichloressigäthers aus Chloral und **KCN** äussert sich Ad. Claus [10]).

Verhalten von Acetylchloralalkoholat gegen **KCN**: J. Busch [11]).

---

1) Berl. Ber. **11**, 1692.
2) Z. anal. Ch. **17**, 455.
3) Arch. Pharm. [3], **13**, 408.
4) Ber. Berl. **11**, 807.
5) Berl. Ber. **11**, 1475. Man vgl. hierzu A. Geuther, Berl. Ber. **11**, 2093.
6) Berl. Ber. **11**, 246.
7) Berl. Ber. **11**, 517.
8) Berl. Ber. **11**, 511.
9) Berl. Ber. **11**, 445.
10) Berl. Ber. **11**, 498.
11) Berl. Ber. **11**, 445.

Digitized by Google

Es bildet sich unter HCN-entwickelung KCl und dichloressigsaures Kalium, analog wie aus Chloralalkoholat selbst.

Kaliumcyanat und Chlorkohlensäureäther in alkoh. Lösung erzeugen nach Th. Wilm [1]) Allophansäureäther, Kohlensäureäther und Cyanursäure.

Chloralcyanidcyanat, $C^4H^3Cl^3N^2O^2$, wird jetzt von C. O. Cech [2]) als ein Harnstoff angesprochen, in dem ein Atom Wasserstoff durch den Trichlormilchsäurerest (Trichlorlactyl) ersetzt ist [3]).

Ueber die durch Einwirkung von **KCN + KSCN** auf Aceton, Salzsäure und Wasser entstehende Substanz $C^5H^7NO^2S$ [4]) macht F. Urech [5]) nähere Mittheilungen. Dieselbe krystallisirt aus Aether, Alkohol und Wasser stabförmig. Schm. 152°. Mit conc. HCl eingeschmolzen liefert sie CO^2, H^2S, NH^3 und Acetonsäure. Durch $Pb(NO^3)^2$, $Pb(OH)^2$, $AgNO^3$ etc. wird der S gegen O ausgetauscht; die entstehende Verbindung $C^5H^7NO^3$ bildet weisse Prismen vom Schm. 73° und ist destillirbar. Muthmassliche Constitutionsformeln werden mitgetheilt.

Ueber die **Einführung von Cyangruppen in organische Verbindungen** und die Zersetzung **organischer Cyanide** hat Ad. Claus [6]) eine Reihe von mit verschiedenen Schülern seit mehreren Jahren ausgeführten Untersuchungen veröffentlicht. Jodallyl und KCN liefern unter Austausch von J gegen CN und Addition von HCN eine Brenzweinsäure, $C^5H^8O^4$, und zwar Methylbernsteinsäure,

CH^3

CH_COOH , Schmp.
CH^2_COOH

115°; die eingetretene Cyangruppe hat sich also an's mittlere C-atom gelagert.

Monochlorpropylen oder Acetonchlorid und KCN geben weder ein Cyanid, noch eine Säure, es tritt tiefer gehende Zersetzung unter Abspaltung gasformiger Kohlenwasserstoffe (eines Allylens?) ein. Auch Trichlorbuttersäureäther + KCN gestattet nicht durch Cyanirung den Austausch seiner Halogenatome gegen Carboxylreste, und ebenso verhält sich (soweit untersucht) Trichloressigäther, der entweder $CHCl^3 + CO^2$, oder CO^2, NH^3 und $C^2H^4O^2$ liefert. Wird Monochlorcrotonsäureäther (1 Mol.) dagegen mit einer concentrirt-wässrigen Lösung von KCN (2 Mol.) versetzt und Alkohol bis zur klaren Lösung zugefügt, so geht eine Reaction schon in der Kälte vor sich, die in 24 Stunden beendet ist. Aus der tiefbraunen Lösung erhält man durch Ver-

1) Ann. Ch. 192, 243.
2) Berl. Ber. 11, 726.
3) Diese Auffassung gäbe die Formel $C^4H^5Cl^3N^2O^3$, also ein H^2O mehr als obige Formel (Ref.).
4) Berl Ber. 6, 1117.
5) Berl. Ber. 11, 467.
6) Ann. Ch. 191, 33.

Digitized by Google

dampfen, Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Aether ein Kalisalz: Cyancrotonsaures Kali, $C^5H^4NO^2Ag$. Kleine harte weisse Krystalle, in H^2O und C^2H^5OH leicht löslich. Silbersalz: $C^5H^4NO^2Ag$ in H^2O wenig, in HNO^3 leicht löslich, unbeständig. Die Salze geben beim Kochen mit KOH Ammoniak und Crotaconsäure $C^3H^4(COOH)^2$ (siehe diese); beim Versuch, die Cyancrotonsäure selbst darzustellen, erhält man statt ihrer saures crotaconsaures Ammoniak. — Beim Kochen des Monochlorcrotonsäureäthers mit KCN und nachherigem Verseifen mit KOH erhielt A. C. in letzter Linie in beträchtlicher Menge Tricarballylsäure (neben Crotaconsäure); es tritt also noch Anlagerung von HCN ein. Ein in Aether unlösliches Zwischenprodukt hält A. C. für das Anhydrid einer primär gebildeten isomeren Tricarballylsäure. — Aus Chlormaleïnsäureäther und KCN (1:3 Mol.) [in der Kälte] und Kochen mit KOH erhält man unanalysirbare Produkte; die direkt (ohne KOH) erhaltene Lösung enthält ein Gemisch cyanhaltiger Säuren, die explosive Ag-salze geben, wahrscheinlich Dicyanbernsteinsäure, vielleicht Monocyanäthenyltricarbonsäure; dieselben liefern beim Verseifen mit ClH Bernsteinsäure, NH^3 und Kohlensäure, wohl unter Abspaltung zunächst gebildeter Carboxylgruppen.

Cyankalium und **Dichloressigäther** bilden, entgegen einer Angabe von Amato[1]), keine Dicyanessigsäure, resp. kein Diamid derselben (Ad. Claus und R. Weiss[2]). Es entsteht zunächst unter HCN-entwickelung dichloressigsaures Kali, welches bei längerem Kochen unter Bildung schwarzer Produkte, von kohlensaurem Ammoniak, Oxalsäure und Essigsäure zersetzt wird; Glykolsäure oder Malonsäure werden dabei nicht gebildet.

Cyankalium und **Dibrombernsteinsäureäther** lieferten nach Ad. Claus und Fr. Calliess[3]) als Endprodukt nach der Verseifung mit KOH oder HCl Bernsteinsäure. Das KCN wirkt also, wie beim Chloral, in letzter Linie reducirend. Als Zwischenprodukt scheint Dicyanbernsteinsäure zu entstehen, die aber durch Umsetzung mit Wasser schnell verseift und zum Theil unter CO^2-abspaltung in bernsteinsaures Ammoniak verwandelt wird.

Cyankalium und **Bibromessigsäure** sollen nach Verseifung mit Kali Tartronsäure liefern: H. Petrieff[4]).

Zur Umwandlung der Amide in **Nitrile** wird von T. H. Norton und J. Tscherniak[5]) statt P^2O^5 oder P^2S^5 Aetzkalk empfohlen. Acetonitril und Benzonitril sind so dargestellt worden.

1) Ann. Ch. **162**, 389. Man vgl. hierüber H. Schiff, Berl. Ber. **11**, 810.
2) Berl. Ber. 11, 496. Vgl. hiezu Ad. Claus, B. **11**, 1043.
3) Berl. Ber. **11**, 495.
4) Berl. Ber. **11**, 416.
5) Bull. soc. chim. **30**, 104.

Digitized by Google

Einwirkung von HCl auf Gemische von Alkoholen und **Nitrilen** [Acetonitril und Cyannaphtalin z. B.], siehe unter »Imidoäther«.

Einwirkung von HCl auf ein Gemisch von Amyl-Merkaptan und **Benzonitril** siehe unter »Imidothioäther«.

Die Reindarstellung des **Aethylencyanid's** ist Milan Nevolé und J. Tscherniak [1]) gelungen. Man erhitzt je 150 gr. $C^2H^4Br^2$ mit 117 gr. 90 %igem Cyankalium und so viel Alkohol, dass eine ziemlich flüssige Masse entsteht, unter Zusatz von Porcellanscherben 24 Stunden lang auf dem Wasserbad, und destillirt dann im Vacuum, bis das Uebergehende beginnt zu erstarren. Das erstarrte Destillat wird in H^2O gelöst und das Filtrat verdampft. Es hinterbleibt reines Aethylencyanid als vollkommen weisse amorphe bei 54°,5 schmelzende Masse (37° nach Simpson). In H^2O, C^2H^5OH und $CHCl^3$ leicht, wenig in CS^2 löslich.

Acetylcyanid, $CH^3\text{-}C{\scriptsize\begin{matrix}=O\\ -C\equiv N\end{matrix}}$ liefert mit concentrirter HCl das Amid der Brenztraubensäure, dann letztere selbst. Vergl. diese. (L. Claisen und J. Shadwell [2]).)

Aethylencyanhydrin (E. Erlenmeyer [3]) kann aus Aethylenoxyd und wasserfreier HCN dargestellt werden [4]). Man erhitzt das Gemisch während 4 Tagen auf 50—60°. Unter Contraction entsteht ein dünner Syrup, der von Aether aufgenommen und nach dessen Verdampfen direct destillirt wird. Sdp. etwa 220—222°, bei 723 Mm. Bst. Spec. Gew. bei 0°: 1,0588. Wird bei —15° dickflüssig. Schwach süsslicher Geruch. In H^2O und C^2H^5OH sehr, in Aether wenig, in CS^2 unlöslich. Nebenbei entsteht wahrscheinlich etwas **Aethylidencyanhydrin.** — Mit rauchender HCl entsteht aus dem rohen Cyanhydrin Hydracrylsäure und wenig Gährungsmilchsäure; aus dem reinen Hydracrylsäure und etwas Acrylsäure. Die Mutterlauge enthält etwas N-haltige Substanz. NaOH liefert dieselben Säuren. Aethylenmilchsäure, welche Wislicenus beobachtet zu haben glaubt [5]), konnte nicht aufgefunden werden.

Aethylglyconitril (Aethoxyacetonitril), $\begin{matrix}CH^2OC^2H^5\\ |\\ CN\end{matrix}$, haben T. H. Norton und J. Tscherniak [6]) aus Aethylglycolamid und P^2O^5 dargestellt. Farblose ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack, in Wasser wenig löslich, bei 132—133° sie-

1) Compt. rend. **86**, 1411; Bull. soc. chim. **30**, 101.

2) Berl. Ber. **11**, 620, 1563.

3) Ann. Ch. **191**, 261.

4) Entgegen früheren Versuchen von Wislicenus (Ann. Ch. **167**, 346).

5) Ann. Ch. **128**, 6.

6) Compt. rend. **87**, 27; Bull. soc. chim. **30**, 108, 161.

Digitized by Google

dend. Spec. Gew. bei 20° : 0,9093. Durch Zn und HCl entste eine geringe Menge einer Base, wohl Aethoxyäthylamin.

Ueber die Darstellung des **Butylchloralcyanhydrat's** mach A. Pinner und Fr. Klein einige Angaben [1]).

Aus **Butylchloralcyanhydrat** wird mittelst Acetylchlorid ei nicht sehr charakteristische Acetylverbindung als zwischen 240 252° siedendes gelbliches Oel erhalten. (A. Pinner und F. Klein)

Isobutylcarbylamin und alkoholisches Kali geben beim Koch Isobutylamin. (E. Schmidt) [3]).

Cyanessigsäure wird nicht von Acetylchlorid, aber von PC angegriffen unter Bildung von **Cyanacetylchlorid**, $CN_CH^2_CO$ welches einigermassen vom $POCl^3$ durch Waschen mit CS^2 befr wird. Geht beim Stehen in eine feste — wohl polymere — Ve bindung über. Verhalten gegen Harnstoff oder Dimethylharnst vgl. bei letzteren. (M. E. Mulder) [4]).

Erwärmen von **Sulfocyanammonium** mit Chloralhydrat lie Sulfocyansäure und eine in langen weissen Nadeln kryst. Subst $C^5H^5Cl^6N^3S$. In H^2O nicht, in kaltem Alkohol und Aether we in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Concentr. H^2SO^4 oder NaO lösen unter Zersetzung. Bei 180°, vor dem Schmelzen, Zersetzu Metalloxyde oder Jod entziehen keinen S. Gibt keine Rhodanre tion. Entsteht nach der Gleichung:



$$2CCl^3CH(OH)^2 + 2CNSNH^4 = C^5H^5Cl^6N^3S + CNSH + 4H^2O.$$

[M. Nencki und F. Schaffer] [5]).

Sulfocyanate in der Milch: G. Musso [6]).

Den **Sulfocyansäure**-Gehalt des Speichels bestimmt J. Munk durch Fällen des alkoholischen Speichelextrakts mit $AgNO^3$, Oxyd tion des Niederschlags und Bestimmung des S als $BaSO^4$.

Die **Entstehungsreaction von Senfölen** bei Einwirkung vo Jod auf aromatische zweifach substituirte Thioharnstoffe und auf d Alkylaminsalze der Alkylthiocarbaminsäuren bespricht W. Rud neff [8]). Er drückt sie durch folgende Gleichungen aus:

a) $3CS(NHC^6H^5)^2 + J^2 = 2CSNC^6H^5 + CN^3H^2(C^6H^5)^3HJ + C^6H^5NH^2HJ + S$. (In Benzollösung werden mehr als 60, in Alkohol nur 16% Ausbeute erhalten).

b) $5CS(NHC^2H^5)(SNH^3C^2H^5) + 3J^2 = 2CSNC^2H^5 + 2CS^2 + 6C^2H^5NH^2HJ + CS(NHC^2H^5)^2 + 3S$. Aethylsenföl entsteht nach W. R. nicht au Jod und Diäthylthioharnstoff.

Auf **Senföl** wirkt **Benzidin** selbst in verdünnten, weingeistigen

1) Berl. Ber. 11, 1488.
2) Berl. Ber. 11, 1490.
3) Berl. Ber. 11, 729.
4) Bull. soc. chim. 29, 531.
5) J. pr. Ch. 18, 430.
6) Berl. Ber. 11, 154.
7) Z. anal. Ch. 17, 119.
8) Berl. Ber. 11, 987.

Digitized by Google

Digitized by Google

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung in Tübingen.

Soeben erscheint der **6. Jahrgang** vom

JAHRESBERICHT
ÜBER DIE FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE
DER

REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN MIT MEHREREN FACHGENOSSEN
UND HERAUSGEGEBEN
VON

Dr. WILH. STAEDEL,
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

Erster Jahrgang.	Bericht	für **1873.**	Lex. 8.	broch.	M. 11. —
Zweiter »	»	» **1874.**	» 8.	»	M. 12. —
Dritter »	»	» **1875.**	» 8.	»	M. 12. —
Vierter »	»	» **1876.**	» 8.	»	M. 12. —
Fünfter »	»	» **1877.**	» 8.	»	M. 14. —

Um neueintretenden Abonnenten die Anschaffung au der früheren Jahrgänge zu erleichtern, haben wir den Preis v M. 61. — für Jahrgang I—V, wenn zusammengenommen, auf

—— **M. 45.** — ——

ermässigt und hoffen dadurch dem in der kurzen Zeit seines B stehens sich schon so fest eingebürgerten Jahresbericht eine R neuer Abonnenten zuführen zu können.

Jede Buchhandlung nimmt Bestellungen entgegen.

Tübingen, im Juli 1879. **H. Laupp'sche** Buchhandl

Im Verlage von **Arthur Felix in Leipzig** ist so eben erschienen:

Die stärkeumbildenden Fermente in den Pflanzen.

Von

Prof. Dr. J. Baranetzky.

Mit 1 lithogr. Tafel. gr. 8. Preis 2 Mark.

In der **C. F. Winter**'schen Verlagshandlung in Leipzig und Heidelberg ist erschienen:

Will, Dr. **Heinrich**, ord. Professor der Chemie an der Universität zu Giessen, **Anleitung zur chemischen Analyse** zum Gebrauche im chemischen Laboratorium zu Giessen. Elfte Auflage. Mit einer Spectraltafel. 8. geh. 4 Mark 60 Pf.

— — **Tafeln zur qualitativen chemischen Analyse.** Elfte Auflage. 8. cart. 1 Mark 60 Pf.

Druck von H. Laupp.

Digitized by Google

DEC 18 1879

Jahresbericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete

der

REINEN CHEMIE

bearbeitet im Verein

mit

Dr. Aug. Bernthsen, Heidelberg, Dr. Otto Hehner, London, Prof. Dr. Karl Heumann, Zürich,

Dr. C. Seubert, Tübingen, Dr. Carl Wachendorff, Bonn

und herausgegeben

von

Dr. Ludwig Medicus in Würzburg

und

Professor Dr. W. Staedel in Tübingen.

Sechster Jahrgang. Bericht für 1878.

Zweite Hälfte.

Tübingen, 1879.

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Ausgegeben im November 1879.

Digitized by Google

Die Verfasser von Abhandlungen werden ersucht, Separat-drücke an die Redaction (in Tübingen) einzusenden, damit eine seitige Berücksichtigung der Literatur und eine rasche Bearbeitung derselben ermöglicht werde.

Die Verlagshandlung.

Digitized by Google

Lösungen schon bei mittlerer Temperatur mit grösster Leichtigkeit ein; es entstehen Verbindungen der Formel: $C^{12}H^{8}\langle{}^{NH_CS_NHC^{n}H^{m}}_{NH_CS_NHC^{n}H^{m}}$.

Allylderivat: lange glänzende Nadeln. **Phenylderivat** in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich. Mit $H^{2}SO^{4}$ und Spuren HNO^{3} entstehen intensive aber rasch vergängliche Farbreactionen. (H. Schiff [1])).

Tertiäres **Butylsenföl** (Rudneff [2])). Schmilzt bei 10,°5, siedet bei 142°; angenehmer Geruch; giebt mit NH^{3} oder Trimethylcarbinolamin die correspondirenden gut krystallisirenden Harnstoffe. (Vgl. letzteres Amin).

Oenanthylensenföl, $C^{7}H^{14}\langle{}^{NCS}_{NCS}$ erhielt H. Schiff [3]) durch Einwirkung von HCl auf die alkoholische Lösung des Oenanthodisulfureïds unter $NH^{4}Cl$-ausscheidung. Dickes Oel von weniger scharfem als unerträglichem eckelerregenden Geruch. Mit concentrirtem alkoholischen NH^{3} giebt es wieder das ursprüngliche Disulfureïd.

Der aus **Phenylsenföl, Glycerin** und **KOH** entstehende Körper, den S. M. Losanitsch [4]) beschrieben hat, ist, wie S. M. L. jetzt mittheilt [5]), Sulfocarbanilid.

Zu **Phenylsenföl** addirt sich $\mathbf{SO^{3}}$ unter Temperaturerhöhung; es entsteht eine Substanz $C^{7}H^{5}NS^{2}O^{3} = C^{6}H^{4}\langle{}^{NH_CS}_{SO^{2}}\rangle O$. Wohlausgebildete Krystalle. Unlöslich in $H^{2}O$, $C^{2}H^{5}OH$, $C^{4}H^{10}O$, $C^{2}H^{4}O^{2}$, leicht löslich in heissem $C^{6}H^{6}$, $CHCl^{3}$ etc. In Säuren und Alkalien unlöslich, durch letztere leicht zu entschwefeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—183°. Mit $H^{2}O$ entstehen bei 100° unter Druck: CO^{2}, $H^{2}S$, und Sulfanilsäure [6]).

Josef Herzig [7]) hat durch Einwirkung von Tribromaceton auf Harnstoff oder Biuret je nach der Temperatur zwei verschiedene Körper von der Formel $C^{3}H^{3}N^{3}O^{3}$ erhalten, die sauren Charakter haben und die er α- und **β-Cyanursäure** nennt. Die Erstere steht der gewöhnlichen Cyanursäure näher, unterscheidet sich aber von ihr durch die Krystallform, dem Krystallwassergehalt, die Löslichkeit in Alkohol und durch die Zusammensetzung des Bariumsalzes. Hingegen liefert sie mit PCl^{5} Trichlorcyan, gibt ein in conc. Natronlauge unlösliches Natriumsalz, beim Erhitzen Cyansäuredämpfe und lässt sich durch Kochen mit Schwefelsäure in gewöhnliche Cyanursäure überführen. Die zweite Isomere ist in Alkohol und Wasser viel löslicher

1) Berl. Ber. **11**, 833; Gaz. ch. it. **8**, 183.
2) Berl. Ber. **11**, 988.
3) Berl. Ber. **11**, 833.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 256.
5) Berl. Ber. **11**, 1541.
6) Berl. Ber. **11**, 2267.
7) Wien. Anz. 1878, 151.

Digitized by Google

als Cyanursäure und α-Cyanursäure, liefert mit PCl^5 kein (CN)¹ und beim Erhitzen keine Cyansäure, gibt kein unlösliches Na-s und geht nicht in gewöhnliche Cyanursäure über.

Cyanamid; Melamin; Guanidine.

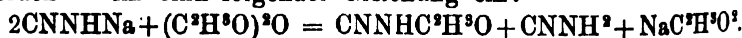
Bei der Darstellung von **Cyanamid** nach der Volhard'sch Methode [1]) erhielten C. O. Cech und B. Dehmel [2]) verhältni mässig geringe Ausbeute; das gebildete HgS gab beim Auskoc mit HNO^3 einen krystallinischen Körper, der mit $AgNO^3$ einen w sen Niederschlag von Melamindiargentonitrat, $C^3H^6N^6 + 2AgN$ lieferte.

Beim Behandeln von **Cyanamid** (resp. Dicyandiamid) mit Br cyan bei 100° und Ausziehen des gelben Reactionsproduktes heisser HCl entsteht neben andern Produkten **Ammelid,** C^3H^4N (C. O. Cech und B. Dehmel [3])).

Kupfercyamid wird von O. Mertens [4]) als CNHN(CuOH)+H aufgefasst.

Salze der **„Cyamidokohlensäure"**, CN_NH_COOH, (welche ni frei gewonnen werden konnte), hat G. Meyer [5]) durch Einlei von CO^2 in Lösungen von Metallcyamiden dargestellt. Sie zersetz sich alle sehr leicht, z. B. beim Stehen oder Erwärmen der wässrig Lösungen, oder durch Säurezusatz, wobei Cyanamid und Kohlens entstehen. Das Natriumsalz besitzt die Formel CN_NNa_COONa weisses Pulver, in Wasser leicht, in heissem Alkohol nicht löslich erscheint unter dem Mikroskop in zierlichen Nädelchen. Ein Sa mit nur 1 Atom Na konnte nicht dargestellt werden. Durch E hitzen tritt Umlagerung in das gleich zusammengesetzte Natriu cyanat ein. Das K-salz ist ähnlich und analog zusammengeset Salze schwerer Metalle zersetzen in CO^2 und CN^2H^2 resp. Meta cyamide oder -carbonate. Ca-salz, $C^2N^2O^2Ca + H^2O + 4H^2O$: N delchen. Sr-salz: körnig-krystallin. Pulver. Ba-salz: $C^2N^2O^2Ba$ $^1/_2H^2O + H^2O$: desgl., in H^2O schwer löslich.

Auf Natriumcyanamid, (CNNHNa) wirkt nach O. Me tens [6]) Essigsäureanhydrid — wenn mit siedendem Aether verdünn ist und je 2 Moleküle CN^2HNa auf 1 Mol. $(C^2H^3O)^2O$ angewan werden — im Sinn folgender Gleichung ein:



$$2CNNHNa + (C^2H^3O)^2O = CNNHC^2H^3O + CNNH^2 + NaC^2H^3O^2.$$

1) Berl. Ber. 8, 100.
2) Berl. Ber. 11, 249.
3) Ibid.
4) J. pr. Ch. 17, 17.
5) J. pr. Ch. 18, 419.
6) J. pr. Ch. [2], 17, 1; Inaug. Diss. Jen 1878.

Digitized by Google

Cyanamid entsteht in berechneter Menge; der entstehende, die beiden anderen Substanzen enthaltende weisse Niederschlag wird mit $AgNO^3$ behandelt und die Silberverbindung des $CNNHC^2H^3O$ durch Lösen in NH^3 und vorsichtiges Fällen mit HNO^3 gereinigt: **Silberacetylcyamid**, $CNNAgC^2H^3O$: weiss, krystallinisch, in H^2O nicht, in NH^3 und NO^3H löslich, in letzterem unter Zersetzung.

Acetylcyamid: aus der vor. Verbindung durch H^2S in äther. Suspension. Schwach gelber nicht krystallisirender Syrup, ätzend, stark sauer. In H^2O, C^2H^5OH, $C^4H^{10}O$ leicht, in C^6H^6 nicht löslich. Beim Erhitzen giebt es unter explosionsartigem Geräusch eine feste bräunliche Masse. Mit $AgNO^3$ wird das Ag-salz regenerirt. **Natriumacetylcyamid:** aus der Ag-Verbindung mit NaCl; aus dem salzs. Acetylcyamid [1]) Drechsels + Na^2CO^3; hygroskopisches kryst. Pulver oder Octaëder, in kaltem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Giebt beim Erhitzen Acetonitril und wahrscheinlich NaNCO. **Kaliumsalz** ähnl. d. Na-verbindung.

Diacetylcyamid: $CNN(C^2H^3O)^2$. Aus obigem Silbersalz und Chloracetyl. Rhombische Tafeln, leicht in Aether, schwer in Alkohol, in H^2O kaum löslich. Schmp. unter 65°. Nicht aus Kupfercyanamid + C^2H^3OCl, wobei wahrscheinlich Acetylharnstoff entsteht.

Butyrylcyamid, $CN.NHC^4H^7O$. Die Ag-verbindung wurde ganz analog der des Acetylcyamids dargestellt, war aber schwerer zu reinigen. Na-verbindung: $CN.NNaC^4H^7O$. Schöne Krystalle; scheint beim Erhitzen Butyronitril zu liefern. **Valerylcyamid.** Sehr ähnlich dem Acetylcyamid: Syrup. Ag-verbindung: wie das Silberbutylcyamid. **Lactocyamid**, $CNNH_CO_CH(OH)_CH^3$. Aus Kaliumcyamid und Lactid. Erwartet worden war melidopropionsaures Kali [2]). Ausbeute mässig. Weisse Tafeln, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether fast unlöslich. Schmp. 212°. Bei stärkerem Erhitzen Zersetzung. Silberverbindung $CN_NAg_CO_CH(OH)_CH^3$: durch $AgNO^3$ und einige Tropfen NH^3. Käsiger Niederschlag.

Melamin entsteht, wie M. Nencki [3]) zeigt, durch Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit etwa dem gleichen Gewicht Phenol unter Entwickelung von CO^2, bei 140° von NH^3. Man erhitzt ½ Stunde auf 160° und zieht aus der Schmelze durch wenig heisses H^2O das Melamin aus. 40 gr. Guanidinsalz liefern so 7,2 gr. Melamin. Ein Zwischenprodukt entsteht nicht.

Ein saures Sulfat des **Melamins** $C^3N^6H^6$, H^2SO^4 hat M. Nencki [4]) erhalten. Kurze rhomb. Prismen, durch H^2O sich zersetzend unter

1) J. pr. Ch. 11, 343.
2) Vgl. Drechsel, Jahresb. f. r. Ch. 1875, 214.
3) J. pr. Ch. 17, 235.
4) J. pr. Ch. 17, 236.

Digitized by Google

Bildung des bereits bekannten neutralen in langen Nadeln krystallisirenden Sulfats: $(C^3N^6H^6)^2, H^2SO^4 + 2H^2O$ [1]).

Melamindiargentonitrat siehe unter Cyanamid (pag. 258).

Ammelid siehe unter Cyanamid (pag. 258).

Ueber die **Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze** berichten einerseits J. Kamensky [2]), andrerseits v. Rechenberg [3]).

Guanidincarbonat und **Brom**, im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül zusammengebracht liefern unter CO^2-Entwicklung **Monobromguanidin**, CN^3H^4Br, als krystallinisches gelbes Pulver oder in gelben seideglänzenden Nadeln. Löst sich in Alkohol, Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether, kaum in Petroläther. Im Capillarrohr erhitzt, verpufft es gegen 110°. Mit $AgNO^3$ wird nicht in der Kälte, wohl beim Kochen AgBr gebildet. Sehr zersetzlich. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält bromwasserstoffsaures Guanidin (centimeterlange, farblose, vierseitige Prismen). — Aus 3 Mol. Brom und 1 Mol. Guanidincarbonat entsteht ein durch H^2O-Zusatz niederfallendes, schweres, röthlich-braunes Oel, welches zu grossen dunkelrothen Prismen $CN^3H^5, HBr + Br^2$ erstarrt. Verlieren an der Luft Brom und hinterlassen Guanidinbromhydrat. Bei längerem Stehen erhält man ein anderes höchst unbeständiges Additionsprodukt in kleinen gelben Krystallen, welches schon beim Waschen mit Aether in Brom und Monobromguanidin zerlegt wird.

Nicht durch freies Chlor, aber durch Bleichkalklösung entsteht aus Guanidincarbonat (besser -acetat) unter sehr heftiger Reaction **Monochlorguanidin** CN^3H^4Cl. Scheidet sich nach einiger Zeit in gelben Nadeln ab, kann durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt werden. Verpufft im Capillarohr bei etwa 15[illegible]. Beständiger als Monobromguanidin; in Wasser etwas löslicher. Bei Gegenwart überschüssigen Eisessigs entsteht statt der beschriebenen Substanz unter schwächerer Reaction ein röthliches Oel, das im Exsiccator in wenig Stunden explodirt (NCl^3-Beimischung?), unter Wasser lange unzersetzt aufbewahrt werden kann und an der Luft salzsaures Guanidin hinterlässt.

Die Untersuchung der Einwirkung von **Jod**, welche eine prismatische mit der Farbe des Jods krystallisirende Substanz, wo[illegible] $CN^3H^5, HJ + J^2$, liefert, wird v. Rechenberg [4]) fortsetzen. J[illegible] nach den Versuchsbedingungen entstehen verschiedene Produkte; a[illegible] alkohol. Jodlösung und concentrirter Guanidincarbonatlösung bildet sich CHJ^3 und (wahrscheinlich) CN^3H^5, HJ. — Auch das Verhalten des **Nitrosoguanidins** [5]) gegen Jod wird von R. untersucht.

---

1) J. pr. Ch. **11**, 284; Berl. Ber. **9**, 1551.
2) Berl. Ber. **11**, 619, 1600.
3) Berl. Ber. **11**, 870.
4) Berl. Ber. **11**, 870.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 260.

Digitized by Google

Die Einwirkung des **Aldehyds** auf concentrirte wässrige Guanidinlösung ist nach H. Schiff[1]) ein sehr energische; es entstehen Aldehydharze und nicht krystallisirende Guanidinderivate.

Ueber die Constitution der **Triphenylguanidine** äussert sich A. Bernthsen[2]).

O. Landgrebe[3]) hat seine Untersuchungen über Cyanguanidine fortgesetzt. Bekanntlich[4]) entsteht bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dicyandiphenylguanidin β-Dicyantriphenylguanidin. Hingegen wird α-Dicyantriphenylguanidin beim Kochen mit salzsaurem Anilin nicht phenylirt, sondern lagert sich um in β-Dicyantriphenylguanidin (Schmp. 172—173°). Durch Anwendung von salzsaurem Toluidin statt Anilin entsteht nicht ein Dicyandiphenyltolylguanidin, sondern ebenfalls β-Dicyantriphenylguanidin. (Constanter Schmelzp. 172,°5).

β-Dicyantriphenylguanidin wird durch stundenlanges Kochen mit höchst concentrirter alkoholischer Kali- oder Natronlauge nicht verändert; bei 100° dagegen oder beim Schmelzen mit KOH zersetzt es sich, in ersterem Fall unter Bildung von $NH^2C^6H^5$, NH^3, $C^2H^2O^4$ und CO^2. Es verhält sich also sehr verschieden von der α-Verbindung, welche durch Alkalien ausserordentlich leicht in das entsprechende Guanidin und Oxalsäure gespalten wird.

β-Dicyanditolylphenylguanidin entsteht durch kurzes Kochen der alkoholischen Lösung von Dicyanditolylguanidin mit salzsaurem Anilin. Die Flüssigkeit färbt sich roth und auf Wasserzusatz krystallisirt das HCl-salz, $C^{23}H^{21}N^5$, HCl beim Erkalten in rothen Nadeln. Formel: $C^{23}H^{21}N^5 + \frac{1}{2}H^2O$. Gelbe Nadeln, Schmp. unter gleichzeitigem Verlust des Krystallwassers bei 110—115°. Platinsalz, $(C^{23}H^{21}N^5, HCl)^2PtCl^4$: flockiger amorpher, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag.

β-Dicyantritolylguanidin-Chlorhydrat entsteht neben Ditolylparabansäure[5]) beim Kochen des Dicyanditolylguanidins mit HCl als braunes harziges Produkt, das durch Behandeln mit Alkohol in feine braune goldglänzende Nadeln verwandelt wird. Die Base selbst, $C^{24}H^{23}N^5$ krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 184° schmelzen. Ihre Bildung erklärt sich leicht aus der Einwirkung des (bei Bildung der Ditolylparabansäure abgespaltenen) salzsauren Toluidins auf Dicyanditolylguanidin.

[Dieselbe Reaction findet in der Phenylreihe statt.] Bei längerem Kochen mit HCl entsteht aus dieser Base $C^{24}H^{23}N^5$: Ditolylparabansäure (siehe diese).

1) Berl. Ber. **11**, 834.
2) Ann. Ch. **192**, 9.
3) Berl. Ber. **11**, 973.
1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 262.
5) Ibid.

Digitized by Google

Durch Säuren entstehen somit aus den α-Dicyanguanidinen zunächst Oxalylguanidine, aus den entsprechenden β-Verbindungen direkt Parabansäurederivate.

Ditolyloxalylguanidin, $NH{=}C{<}\begin{array}{l} NC^7H^7{-}CO \\ \qquad\quad \vert \\ NC^7H^7{-}CO \end{array}$, giebt nach O. Landgrebe[1]) mit Anilin — einer frühern Angabe O. L.'s[2]) entgegen — kein Phenylderivat $C^{23}H^{19}N^3O^2$.

Guanolin hat M. Nencki[3]) eine aus Guanidindikohlensäureäther: $NH{=}C{=}(NH{-}COOC^2H^5)^2$ und alkohol. NH^3 bei 100° entstehende Base $C^8N^6H^{18}O^4$ genannt. M. N. weist jetzt[4]) nach, dass ihr die halbirte Formel $C^4N^3H^9O^2$ zukommt; das Sulfat ist $(C^4N^3H^9O^2)^2$, H^2SO^4, das Nitrat: $C^4N^3H^9O^2$, NO^3H, das Pt-salz: $[C^4H^9N^3O^2, HCl]^2PtCl^4$. Sehr wahrscheinlich ist die Base **Guanido(mono)kohlensäureäther**, $NH{=}C\begin{array}{l} NH^2 \\ NHCOOC^2H^5 \end{array}$, und es entsteht wohl daneben Urethan[5]).

Guanidincarbonat + Glycocoll, siehe letzteres.

Guanidincarbonat und Phenol siehe unter Melamin.

Biguanid nennt B. Rathke[6]) eine bei der Einwirkung von $CSCl^2$ oder PCl^5 auf Sulfoharnstoff als Nebenprodukt entstehende Substanz $C^2H^7N^5$[7]), wohl $\begin{array}{l} NH^2{-}C{=}NH \\ \qquad\quad {>}NH. \\ NH^2{-}C{=}NH \end{array}$ Die schwer lösliche Cu-verbindung bildet rosenrothe Nädelchen.

Glycocyamin, $C\begin{array}{l} {-}NH^2 \\ {=}NH \\ {-}NH{-}CH^2{-}COOH \end{array}$ kann durch Eindampfen der wässrigen Lösungen von Glycocoll und Guanidincarbonat und Erhitzen bis 140° glatt dargestellt werden, daneben entsteht Ammoniumcarbonat. Löslichkeit bei 14,5°; 1 : 227 H^2O (nach Strecker 1 : 126). Es entsteht wohl zunächst aus dem Guanidinsalz Cyanamid. (M. Nencki[8]).)

Taurocyamin (E. Dittrich[9])). Wird analog dem Methyltaurocyamin (s. u.) dargestellt. Kleine harte hexagonale Prismen, in kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmp. 224—226°. Ausbeute sehr gut. In starken Säuren löslich; kein Platinsalz.

---

1) Berl. Ber. **11**, 978.
2) Vgl. Berl. Ber. **10**, 1593.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 272.
4) J. pr. Ch. **17**, 237.
5) Nicht direkt nachgewiesen, aber die Bildung desselben ist bei der analogen Zersetzung des Cyamidodikohlensäureäthers mit NH^3 beobachtet worden. [P. Bässler, Jahresb. f. r. Ch. 1877, 264.]
6) Berl. Ber. **11**, 967.
7) Analysen stimmen noch nicht scharf.
8) J. pr. Ch. **17**, 477.
9) J. pr. Ch. **18**, 63.

Methyltaurocyamin, $NH{=}C{<}^{NH^2}_{N{<}^{CH^3}_{CH^2_SO^3H}}$ + H^2O. Durch Erhitzen der conc. wässrigen Lösungen von (äq. Mengen) Cyanamid und Methyltaurin (s. d.) auf 110—120°. Glatte Einwirkung. Auch beim Stehen des Gemisches. — Grosse monokline Krystalle, die ihr Krystallwasser leicht verlieren. In Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Bei 285° Bräunung. In starken Säuren löslich. Scheint aber keine Salze und keine $PtCl^4$-verbindung zu geben.

Kreatin in der Kuhmilch: Th. Weyl [1]).

Kreatin und **Kreatinin** reduciren Mercuronitrat (Fr. Hofmeister [2]).

Eine neue **Kreatinin**reaction besteht nach O. Maschke [3]) darin, dass in einer mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten verdünnten Kreatininlösung durch Seignettesalz und Kupfervitriol bald ein weisser Niederschlag von Kreatinin-Kupferoxydul entsteht. Kreatinin gibt keinen N.

Eine andere neue Reaction auf **Kreatinin** (und also auf Kreatin) beschreibt Th. Weyl [4]). Die höchst verdünnte Lösung gibt mit einigen Tropfen Nitroprussidnatrium und verd. NaOH eine — vorübergehende — schön rubinrothe Farbe. Dadurch ist Kreatinin im frischen Harn direkt nachweisbar. Zucker und Eiweiss verhindern die Reaction nicht, wohl aber Wärme. Empfindlichkeit sehr bedeutend.

Carbaminsäuren, Sulfocarbaminsäuren.

Carbaminsaures NH^3 und Hypochlorite oder -bromite: H. J. H. Fenton [5]).

Monochlorpropylencarbaminsäure, $CO{<}^{NH_CH^2}_{O_CH_CH^2Cl}$, entsteht durch Addition von 1 Mol. Cyansäure an 1 Mol. Epichlorhydrin (A. L. Thomsen [6])). Grosse farblose Prismen, schmelzen bei 106°; sind nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem H^2O schwer löslich. Mit H^2O bei 150° nicht sich verändernd, wohl bei 150° mit conc. HCl, wobei CO^2, NH^4Cl und eine harzige Substanz entsteht. KOH und NH^3 bilden in der Wärme KCl, K^2CO^3, NH^3 und vielleicht dieselbe Substanz. — Essigsäure-

1) Berl. Ber. **11**, 2167.
2) Ann. Ch. **192**, 362.
3) Z. anal. Ch. **17**, 134.
4) Berl. Ber. **11**, 2175.
5) Berl. Ber. **11**, 2146.
6) Berl. Ber. **11**, 2136.

Digitized by Google

Anhydrid gibt bei 180° eine Verbindung $CO\langle^{N(C^2H^3O)_CH^2}_{O________CH_CH^2Cl}$ (mit Bindungsstrich zwischen CH^2 und CH).

Schöne Krystalle; Schmp. 79°. Durch Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht auffallender Weise Carbanilid, ferner eine theerartige Masse.

Urethane als Nebenprodukte der Darstellung von Oximidoäthern: vgl. letztere.

In der Erwartung, ein carboxylirtes Isocyanphenyl unter Alkoholabspaltung zu gewinnen, hat C. Wachendorff [1]) das Verhalten der **Urethan-Benzoësäure** von Griess, $CO\langle^{NH_C^6H^4_COOH}_{OC^2H^5}$, studirt. Beim Erhitzen der Verbindung kurz über den Schmelzpunkt wird Alkohol und Kohlensäure abgespalten; aus der restirenden spröden Masse liessen sich bis jetzt isoliren: 1) sehr hoch schmelzende, schwer zu reinigende **Carboxamidobenzoësäure,** $CO(NHC^6H^4COOH)^2$, deren Aethyläther bei 160,5° schmolz und wollige Nädelchen bildete, 2) in glänzenden Täfelchen krystallisirender **Urethan-Benzoësäureäthyläther,** $CO\langle^{NHC^6H^4COO^2H^5}_{CC^2H^5}$. C. W. erklärt die Reaction durch Annahme der Zwischenprodukte: $CON_C^6H^4_COOH$ u. $NH^2_C^6H^4_COOH$.

Durch Erhitzen der Urethan-Benzoësäure mit alkoh. NH^3 auf 180° entstehen Amidobenzoësäure und Harnstoff, wohl unter intermediärer Bildung von Uramidobenzoësäure; der Aethyläther obiger Säure gibt unter analogen Bedingungen Amidobenzoësäureäthyläther und Harnstoff, während durch wässriges Ammoniak **Urethan-Benzamid,** $CO\langle^{NHC^6H^4CONH^2}_{OC^2H^5}$, entsteht, das sich in die zugehörige Säure zurückverwandeln lässt. Schwach basisch. In conc. HCl, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und in kaltem Wasser löslich. Schmp. 157—158°.

Anilin und Urethanbenzoësäureäthyläther liefern Amidobenzoësäureäther und Diphenylharnstoff, daneben vielleicht Triphenylcyanurat.

M. Nencki [2]) constatirt die Identität der von ihm beschriebenen **„Carbaminsulfoesisgsäure“** [3]) mit der von P. Claesson dargestellten **„Carbaminthyoglycolsäure“,** $NH^2_CO_S_CH^2_COOH$ [4]), und nimmt letztere Bezeichnung an. Der Schmelzpunkt liegt bei 143° (P. Cl. 134°). Beim Schmelzen tritt Gasentwicklung ein (nicht nach P. Cl.), und es entweicht Cyansäure, die durch Umwandlung in Harnstoff sicher nachgewiesen wurde. Der hinterbleibende Syrup ist wesentlich Thioglycolsäure; Senfölessigsäure, welche P. Cl. darin

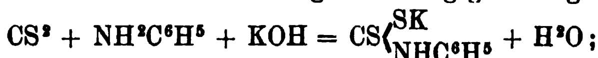
1) Berl. Ber. 11, 701.
2) J. pr. Ch. [2], 17, 69.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 258.
4) Daselbst pag. 259.

krystallisirt beobachtet hat, entsteht wohl bei stärkerem Erhitzen in geringer Menge.

Das **Sulfocarbaminbisulfid** von Zeise[1]) ist von J. Guareschi[2]) durch Oxydation des Carbothialdins erhalten und näher beschrieben worden.

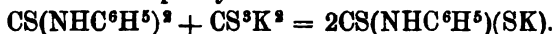
Phenylsulfocarbaminsaures Kali, $CS\langle{}^{SK}_{NHC^6H^5}$: B. Rathke[3]).

Entsteht bei vielstündigem Kochen von Anilin, Schwefelkohlenstoff und viel überschüssigem Kali (bis H^2O kaum noch Trübung gibt). Der beim Verdunsten der tiefrothen Flüssigkeit hinterbleibende Syrup setzt langsam undeutliche gelbe Krystallkrusten ab; CS^3K^2, CO^3K^2 bleiben in Lösung. Bildungsgleichung empirisch:



$$CS^2 + NH^2C^6H^5 + KOH = CS\langle{}^{SK}_{NHC^6H^5} + H^2O;$$

der zuerst entstehende Diphenylsulfoharnstoff wird verändert wie folgt:



$$CS(NHC^6H^5)^2 + CS^3K^2 = 2CS(NHC^6H^5)(SK).$$

Entsteht ferner und ist leichter darstellbar durch 3—4stündiges Erhitzen von Kaliumxanthogenat und Anilin in alkohol. Lösung und Ausziehen des Abdampf-Rückstandes mit H^2O. Daneben entstehen $CS(NHC^6H^5)^2$ und $CS(SK)^2$. Krystallisirt aus lauwarmem Wasser in durchsichtigen monoklinen Krystallen von goldgelber Farbe; in der Kälte fast farblos; sehr leicht löslich, zur Bildung übersättigter Lösungen geneigt. Formel: $C^7H^6NS^2K + C^7H^6NS^2H + 14H^2O$. Schmp. 60—70° im Krystallwasser. Schon unter 100° Zersetzung der Lösung und Bildung von $CS(NHC^6H^5)^2$ und C^6H^5NCS nach folgenden Gleichungen:



a) $C^6H^5NHCSSH = C^6H^5NCS + H^2S;$



b) $C^6H^5NHCSSH = C^6H^5NH^2 + CS^2.$

Die freie Säure kann nicht aus diesem Salz durch Säurezusatz erhalten werden, da sie schon in der Kälte, sofort beim Erhitzen nach b) zerfällt. Mit $CuSO^4$ entsteht ein schwarzer, allmählig gelb werdender Niederschlag; beim Kochen der Flüssigkeit Bildung von CuS und C^6H^5NCS.

Zu bemerken ist noch, dass die wässrige Lösung des Kalisalzes Anilin auflöst und sich ohne Zersetzung mit Anilinsulfat mischen lässt; beim Kochen mit letzterem werden gebildet $CS(NHC^6H^5)^2$, H^2S, $C^6H^5NH^2$, CS^2; beim Kochen des K-salzes mit NH^4Cl entstehen dieselben Produkte und Ammoniak.

---

1) Berzelius, Jahresber. 1844, 51—54. 3) Berl. Ber. **11**, 960.
2) Gaz. chim. it. **8**, 246.

Digitized by Google

Harnstoff; Allophansäure; Biuret; Sulfoharnstoff.

Harnstoff, Constitution: Armstrong [1]).

P. Picard [2]) schliesst aus seinen Versuchen, dass **Harnstoff** während der Verdauung sich in den Muskeln, dem Gehirn und der Leber, beim Fasten nur in den beiden ersten Organen bilde. Weitere Notizen über die Harnstoffbildung in thierischen Organen und Flüssigkeiten liegen vor [3]).

Wirkung von Hypochloriten auf **Harnstoff** (H. J. H. Fenton [4])). Bei Gegenwart von KOH wird aus Harnstoff mit Hypochloriten nur etwa die Hälfte des Stickstoffs frei; wendet man statt des Aetzalkali's ein Carbonat an, so wird aller N entbunden. In ersterem Fall bleibt die Hälfte des N als Kaliumcyanat in Lösung.

Die quantitative Bestimmung des **Harnstoffs** ist nach Fenton [5]) bedeutend genauer mittelst unterchloriger Säure als mittelst Hypobromit.

Emerson Reynolds [6]) beschreibt zwei auf die Zersetzung des Harnstoffs durch Natriumhypobromit gegründete Harnstoffbestimmungsmethoden. Der sich entwickelnde Stickstoff wird gemessen. Da die angewandten und beschriebenen Apparate vor dem von Hüfner construirten, höchst einfachen Apparat, der demselben Zwecke dient, gar keinen Vorzug zu haben scheinen, dabei viel complicirter sind, sei auf diese Mittheilung nur verwiesen.

Harnstoff reducirt Mercuronitrat nicht (Fr. Hofmeister) [7]).

Harnstoff und **Cyanacetylchlorid** liefern nach M. E. Mulder [8]) die Verbindung $CN_CH^2_CO_NH_CO_NH^2$ **Cyanacetylharnstoff,** wenig in heissem Wasser oder Alkohol löslich, daraus in Täfelchen oder feinen Nadeln kryst., bei 200—210° unter Zersetzung schmelzend. Die Cyangruppe liess sich bis jetzt nicht ohne Abspaltung des Harnstoffs verseifen.

Dimethylharnstoff gibt mit **Cyanacetylchlorid** [bei 260° noch nicht veränderte] Nadeln von **Cyanacetyldimethylharnstoff,** $CN_CH^2_CO_N(CH^3)_CO_NH(CH^3)$; dieser wird durch HNO^3 auf dem Wasserbad schön purpurn gefärbt und scheint dann die Reactionen des Murexoïns von Rochleder zu geben.

Ueber die Einwirkung von **Trichlormilchsäure** auf **Harnstoff**

1) Berl. Ber. **11**, 1264.
2) Compt. rend. **87**, 535.
3) Daselbst 993.
4) Berl. Ber. **11**, 1263. Ch. Soc. J. 1878, 300. Man vrgl. W. Foster, Berl. Ber. **11**, 1695. s. a. pag. 263.
5) Berl. Ber. **11**, 1264.
6) Phil. Mag. [5], **5**, 144.
7) Ann. Ch. **192**, 362.
8) Bull. soc. chim. **29**, 531.

Digitized by Google

liegt eine vorläufige Mittheilung von C. O. Cech [1]) vor; es bildet sich kein Trichlorlactylharnstoff (»Chloralcyanidcyanat«), sondern eine aus Wasser in langen Blättchen krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $C^4H^8Cl^2N^4O^2$.

Auf **Harnstoff** wirkt **Benzidin** [2]) bei 110—120° unter reichlicher NH^3-entwicklung ein; es entsteht eine fast allen Lösungsmitteln widerstehende Substanz $C^{14}H^{14}N^2O^2$ [3]) ($C^{12}H^8(NH^2)^2 + 2CO(NH^2)^2 - 2NH^3$), welche zur Reinigung in concentrirter H^2SO^4 gelöst und durch H^2O gefällt wird. (H. Schiff).

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff. Bekanntlich hat M. Jaffé [4]) durch Füttern eines Hundes mit p-Nitrotoluol p-Nitrobenzoësäure und p-Nitrohippursauren Harnstoff im Harn desselben aufgefunden. Dagegen liefert, wie M. J. jetzt [5]) mittheilt, **o-Nitrotoluol** nur zu geringem Theil Nitrobenzoësäure; zum grössten Theil bildet es eine complicirte Verbindung, welche beim Behandeln des Alkoholextrakts des Harns mit H^2SO^4 und Aether nicht in letzteren übergeht. Lange farblose zu Büscheln vereinigte Nadeln, in H^2O äusserst leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Aether unlöslich. Schmp. 148—149°. Die Lösung ist optisch linksdrehend und reducirt alkalische Cu-lösung in der Wärme. Gährt nicht mit Hefe. Formel: $C^{14}H^{19}N^3O^{10} + 2\frac{1}{2}H^2O$, = Harnstoff + einer Säure $C^{13}H^{15}NO^9$. Letztere Verbindung, die „**Uronitrotoluolsäure**“, ist strahlig krystallinisch, äusserst zerfliesslich und bildet ein in Alkohol unlösliches Ba-salz $(C^{13}H^{14}NO^9)^2Ba$. Schlecht durch HCl, besser durch verd. H^2SO^4 (1:4—5), tritt unter Wasseraufnahme Spaltung dieser Säure ein in o-Nitrobenzylalkohol und eine noch nicht isolirte hypothetische Säure $C^6H^{10}O^7$, die vielleicht in naher Beziehung zu den Glycosen stehen dürfte. Näheres vgl. Abhandlung.

Constitution der Urochloralsäure [6]): M. Jaffé [7]).

Tertiäre **Butylharnstoffe**: Rudneff [8]).

Eine mit dem **Acetylharnstoff** gleich zusammengesetzte und wohl identische Substanz entsteht aus Kupfercyamid und Acetylchlorid. (O. Mertens) [9]).

Acetylenharnstoff, $C^2H^2(CON^2H^3)^2$, (C. Böttinger) [10]). Die 2 von C. B. beschriebenen [11]) Acetylenharnstoffe (a weiss, b gelb) sind nicht isomer, sondern identisch; der gelbe geht durch Umkry-

1) Berl. Ber. **11**, 726.
2) Berl. Ber. **11**, 830.
3) Wohl $CO\left\langle{NH^2 \atop NH\text{-}C^{12}H^8\text{-}NH}{NH^2 \atop }\right\rangle CO$. Ref.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 388.
5) Z. phys. Ch. **2**, 47.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 152, 405.
7) Z. phys. Ch. **2**, 63.
8) Berl. Ber. **11**, 988. Vgl. Tert. Butylsenföl.
9) J. pr. Ch. **17**, 1.
10) Berl. Ber. **11**, 1784.
11) Daselbst **10**, 1923. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 265.

Digitized by Google

krystallisiren mit Thierkohle in den weissen über. — Mit verdünnten Säuren entsteht bei 125° CO^2, NH^3, CON^2H^4, sowie eine leichtlösliche N-haltige Substanz, die nicht von letzterem getrennt werden konnte. $KMnO^4$ oxydirt nicht für sich, aber bei Anwesenheit von Spuren NH^3 zu CO^2 und H^2O.

Monochlorcrotonylharnstoff, $CO\langle{}^{NH^2}_{NH_C^4H^5ClO}$, bildet sich aus Butylchloralcyanhydrat und Harnstoff beim Erhitzen auf 105—110°. Schmelzp. 216°. Ausbeute sehr gering. (A. Pinner und F. Klein)[1].

Ueber einen **Monotolylharnstoff:** P. Schwebel[2]).

Tetranitrocarbanilid, $CO[NHC^6H^3(NO^2)^2]^2$, verhält sich nach S. M. Losanitsch[3]) wie eine schwache Säure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das Kaliumsalz, $CO[NKC^6H^3(NO^2)^2]^2$, als grünglänzendes schweres krystallinisches Pulver. Dasselbe explodirt beim Erhitzen. Verwandelt sich durch H^2O sofort in einen rothen, beim Kochen gelben Niederschlag eines Dinitranilin's vom Schmelzpunkt 176°. (Vgl. dieses). Zugleich entsteht K^2CO^3. Durch Alkohol: ähnliche Zersetzung. Säuren bilden neben etwas Dinitranilin das Tetranitrocarbanilid zurück. Andere Salze (Ca-, NH^4-salz) sind höchst unbeständig. Wässriges Kali wirkt anders als alkoholisches.

Ueber die Darstellung des Tetranitrocarbanilid's vgl. die Abhandl.

Diäthylhydrazinharnstoff. E. Fischer[4]). Aus KCNO und den Salzen des Diäthylhydrazin's[5]). In H^2O und Aether leicht löslich, grosse dünne Tafeln; Platinsalz: $[(C^2H^5)^2N^2H_CO_NH^2]^2PtCl^6$, feine gelbe Nadeln. Mit KOH und HNO^2: vgl. Abh.

Harnstoffderivate des Phenylhydrazin's, siehe dieses.

Auf **Allophansäureäther** wirken Aldehyde bei mässiger Wärme nicht ein. (H. Schiff)[6]).

Aldehydammoniak und **Allophanäther:** Derselbe.

Auf **Biuret** wirken Aldehyde bei mässiger Wärme nicht ein. (H. Schiff)[7]). Es entbindet mit Hypochloriten ein Drittel, mit Hypobromiten zwei Drittel seines Stickstoffs. (H. J. H. Fenton)[8]).

Der Schwefel des **Sulfoharnstoffs** wird durch $KMnO^4$ ganz zu H^2SO^4 oxydirt: J. Guareschi[9]). Man vgl. Mulder und Smith[10]).

Die Reduktion des **Sulfoharnstoffs** durch Na-amalgam scheint keinen Formothialdehyd zu liefern (A. Bernthsen[11]).

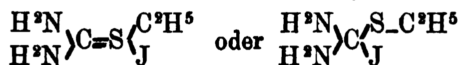
Die Addition von Alkylhaloiden an **Thioharnstoff** untersuchen

1) Berl. Ber. 11, 1489.
2) Berl. Ber. 11, 1130.
3) Berl. Ber. 11, 1539.
4) Berl. Ber. 11, 2208.
5) Vgl. pag. 228.
6) Berl. Ber. 11, 834.
7) Ibid.
8) Berl. Ber. 11, 2146.
9) Gaz. ch. it. 8, 254.
10) Berl. Ber. 7, 1636.
11) Ann. Ch. 192, 56.

Digitized by Google

A. Bernthsen und H. Klinger[1]) zur Lösung der Frage, ob der Stickstoff oder der Schwefel des Thioharnstoffs die Ursache des Vereinigungsvermögens sei. Der **Jodmethylthioharnstoff**, $CSN^2H^4 + CH^3J$, entsteht leicht bei einigem Stehen der Componenten und bildet bei 117° schmelzende weisse Prismen, in Wasser und C^2H^5OH leicht löslich. Er wurde mit dem aus HJ und $CS\langle^{NH^2}_{NHCH^3}$ dargestellten **jodwasserstoffsauren Methylthioharnstoff** verglichen. Beide Verbindungen sind verschieden; letztere schmilzt schon unter 100° und gibt mit $AgNO^3$ ausser AgJ eine voluminöse weisse Fällung; erstere nur AgJ. Jodmethylthioharnstoff tauscht mit AgCl das J gegen Cl aus; die filtrirte Lösung gibt mit $PtCl^4$ ein schönes Platinsalz: $[CSN^2H^4CH^3Cl]^2PtCl^4 + H^2O$ in verwachsenen kleinen Prismen. Verschieden davon ist das Pt-salz des Methylthioharnstoffs, centrisch gruppirte gebogene und verästelte Nadeln. Durch feuchtes Ag^2O wird $CS\langle^{NH^2}_{NHCH^3}$, HJ sofort unter Schwärzung entschwefelt: keine basische Reaction; (es bildet sich Methylcyanamid). Die Lösung von $CSN^2H^4 + CH^3J$ jedoch scheidet nur AgJ ab und im Filtrat befindet sich eine starke Base, möglicherweise $C^2H^7N^2SOH$, die mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge liefert und mit HCl und $PtCl^4$ ein mit obigem identisches Platinsalz gibt. — Beim Verdunsten der basischen Lösung entstehen nicht mehr basisch reagirende und schwerer lösliche Krystalle. Mit **HgO** geschüttelt, bildet die kalte Lösung des Jodmethylthioharnstoffs eine weisse flockige Substanz, die beim Erhitzen für sich $(CH^3)^2S$ und HgJ^2 liefert — vielleicht $CH^3\text{-}S\text{-}Hg\text{-}J$; — das Filtrat enthält Cyanamid, resp. Dicyandiamid. Der Schwefel ist also, gebunden an CH^3, der Verbindung völlig entzogen worden.

Der schon von Claus[2]) dargestellte **Jodäthylthioharnstoff**, leicht durch Erhitzen der Componenten ohne Alkohol auf 100° erhalten, zeigt ähnliche Reactionen wie die Methylverbindung. Platinsalz: anscheinend rhombische Tafeln. Die freie Base wird durch Ag^2O schnell unter Bildung von Dicyandiamid weiter zersetzt. HgO wirkt wie oben. A. B. und H. K. stellen für die beschriebenen Additionsprodukte auf Grund ihres Verhaltens die Formeln



$$\begin{matrix}H^2N\\H^2N\end{matrix}\rangle C{=}S\langle\begin{matrix}C^2H^5\\J\end{matrix} \quad\text{oder}\quad \begin{matrix}H^2N\\H^2N\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}S\text{-}C^2H^5\\J\end{matrix}$$

auf. Ueber das Verhalten dieser Substanzen bei höherer Temperatur werden einige vorläufige Angaben gemacht.

---

1) Berl. Ber. 11, 492.

2) Ann. Ch. 179, 46. Vgl. E. Rimbach, Inaug.Diss. Freiburg, 1876.

Digitized by Google

Auf **Sulfoharnstoff** wirkt Oenanthol in alkoholischer Lösung bei Zusatz eines Tropfens HCl unter Erwärmung ein. Es entsteht **„Oenanthodisulfureïd“**, $C^7H^{14}\langle{NH_CS_NH^2 \atop NH_CS_NH^2}$. (H. Schiff)[1]). Gibt mit weiterem Oenanthol ein Polysulfureïd.

Diphenylsulfoharnstoff schmilzt nach J. Guareschi[2]) bei 146,5°. $KMnO^4$ oxydirt allen S zu H^2SO^4.

Diphenylsulfoharnstoff und K^2CS^3; Entstehung von phenylsulfocarbaminsaurem Kali statt des ersteren: vgl. letzteres.

Sulfoharnstoffderivate von Phenylhydrazin, siehe dieses.

Ueber die Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf **Diphenylsulfoharnstoff** (C. W. Willgerodt)[3]). Siehe ersteres.

Thiodicyandiamidin, $CS\langle{NH_C{=NH \atop \diagdown NH^2} \atop NH^2}$ (geschwefeltes Dicyandiamidin), hat B. Rathke[4]) dargestellt. Entsteht beim Erhitzen von $CSCl^2$ mit mehr als 3 Molekülen Sulfoharnstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 100—110° neben CS^2 und HCl [das $CSCl^2$ wirkt nach der Gleichung $CSCl^2 + H^2S = CS^2 + 2HCl$ schwefelwasserstoffentziehend]. Oder durch 5—6stündiges Erhitzen von je 3 Molekülen CSN^2H^4 mit je 1 Mol. PCl^5 im Kolben auf 100°. In beiden Fällen ist das Reaktionsprodukt ein Gemisch der salzsauren Salze der neuen Base und des Sulfoharnstoffs, das in ersterem Fall noch CS^2, in letzterem noch Persulfocyansäure und Salmiak neben $PSCl^3$ enthält. Reinigung umständlich; der Sulfoharnstoff wird zuletzt durch Darstellung der fast unlöslichen $PbCl^2$-verbindung entfernt, oder man scheidet durch NH^3 und Oxalsäure das schwerlösliche **Oxalat** der neuen Base ab, welches mit BaO^2H^2 und dann CO^2 das **freie** Thiodicyandiamidin, $C^2H^6N^4S$, liefert. Bildet glasglänzende monokline durchsichtige oder weisse Kryställchen; in kaltem H^2O mässig, in heissem leicht, in Alkohol schwer löslich. Reagirt stark alkalisch. Beim Erhitzen über 100° schmelzend und völlig in das isomere Guanidinrhodanat übergehend. Mit $AgNO^3$ entsteht sofort Ag^2S und Dicyandiamid-Silbernitrat: $C^2H^6N^4S = H^2S + C^2H^4N^4$. Analog verhalten sich die Salze der Base gegen manche Metallsalze; Reaction der Lösung ist von Einfluss. Salzsaures Salz, $C^2H^6N^4S$, HCl: glasglänzende flächenreiche rhombische Krystalle, in H^2O und C^2H^5OH leicht löslich, sauer reagirend. Platinsalz: amorph, ziemlich dunkel. Oxalat, $[C^2H^6N^4S]^2$, $C^2H^2O^4 + 2H^2O$: schwer löslich; leicht in Alkalien. Durch Erhitzen von Guanidinrhodanat, von Sulfoharnstoff mit Guanidin oder dessen Carbonat oder mit Jod, endlich als Zwi-

---

1) Berl. Ber. 11, 833.
2) Gaz. ch. it. 8, 254.
3) Berl. Ber. 11, 601.
4) Berl. Ber. 11, 962.

Digitized by Google

schenprodukt zwischen Cyanamid und Sulfoharnstoff entsteht kein Thiodicyanamidin.

Biguanid ist Nebenprodukt; vgl. dies.

Harnsäuregruppe.

P. T. Main[1]) gibt eine Zusammenstellung einfacher Formeln für die der **Harnsäure** nahe stehenden Verbindungen. Hauptsächlich die Gruppen: $-CO-NH-CN$, $= C(OH)-NH-CN$, $-CH^2-NH-CN$, $-CONH^2CNO$, $-CN-NH^2CN$ u. s. f. werden zur Construction der Constitutionsformeln benutzt.

Ditolylparabansäure, $CO\begin{cases} NC^7H^7-CO \\ NC^7H^7-CO \end{cases}$. Entsteht auch durch Kochen des β-Dicyantritolylguanidin's mit HCl. (O. Landgrebe[2]). O. L. gibt eine Vorschrift zur Darstellung aus Dicyanditolylguanidin.

Bei der Oxydation derselben mit verdünntem $KMnO^4$ bei 50—60° hat O. L.[3]) ein Kaliumsalz erhalten, das durch Behandeln mit und nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol in irisirenden farblosen Blättchen krystallisirt und einen der Formel



$$C^{17}H^8N^2O^7K^2 = CO\begin{cases} NC^6H^4(COOK)-CO \\ NC^6H^4(COOK)-CO \end{cases}$$

entsprechenden K-gehalt zeigt. Es ist leicht in H^2O, schwer in Alkohol löslich; die wässrige Lösung gibt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. Ba-salz: in H^2O sehr schwer löslich; farblose Blättchen. Ag-salz: krystallinischer Niederschlag, in H^2O schwer löslich. Zusammensetzung: $C^{17}H^8N^2O^7Ag^2$.

Die freie Säure konnte nicht durch Behandeln des Pb-salzes mit H^2S dargestellt werden; statt ihrer entsteht eine andere bei 158—159° schmelzende Säure. In heissem Wasser lösliche Nadeln. Ihre Untersuchung ist nicht zu Ende geführt worden[4]).

Tolylhydantoïn und **Tolylhydantoïnsäure**, $CO\begin{cases} NH \quad -CO \\ N(C^7H^7)-CH^2 \end{cases}$ und $CO\begin{cases} NH^2 \\ N(C^7H^7)-CH^2-COOH \end{cases}$, erhält P. Schwebel[5]) durch Schmelzen von Harnstoff und Tolylglycocoll (vgl. dieses) in nicht sehr reichlichen Mengen.

Tolylhydantoïn: feine weisse Nadeln, in kaltem H^2O unlöslich, in heissem schwer, auch in Alkohol löslich. Schmp. 216°. Eigen-

1) Ch. News 38, 259.
2) Berl. Ber. 11, 977.
3) Berl. Ber. 11, 978.
4) Vielleicht: $CO\begin{cases} NC^6H^4(COOK)-CO \\ NC^6H^3 \text{———} CO \end{cases}$?
5) Berl. Ber. 11, 1128.

schaften entsprechend denen des Phenylhydantoïns. Wird durch Säuren und Alkalien nicht verändert. **Tolylhydantoïnsäure**: In NH^3 löslich, daraus durch HCl fällbar. Wird so gereinigt. Amorphes Pulver, aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln erhalten. Kein normaler Schmelzpunkt; über 200° Zersetzung. In H^2O und kaltem Alkohol (fast) unlöslich. Ag-salz: weisser Niederschlag, in NH^3 löslich, beim Erhitzen einen Silberspiegel liefernd. Die übrigen Salze sind sehr löslich.

Ausserdem sind in der Harnstoff-Tolylglycocollschmelze enthalten in sehr geringen Mengen vielleicht ein Monotolylharnstoff und ein bei 174° schmelzende nadelförmig krystallisirende Substanz.

Synthese des **Alloxantins [Alloxans, Uramils, Murexids etc.]** E. Grimaux[1]). Beim Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit Phosphoroxychlorid entstehen zwei gelbe, schwer lösliche amorphe Substanzen[2]), welche durch Lösen in HNO^3 und Einleiten von H^2 (bis $Ba(OH^2)$ einen violetten Niederschlag liefert) in **Alloxantin** übergeführt werden. Die Reactionen desselben und der daraus weiter erhaltenen Substanzen stimmen auf die oben genannten Verbindungen.

Ueber die Constitution des **Allantoïns** äussert sich J. Ponomareff[3]).

Ueber das Vorkommen von **Allantoïn** im Hundeharn: E. Salkowsky[4]).

Allantoïn weist C. Böttinger[5]) in der Mutterlauge der Darstellung von Acetylenharnstoff nach. Sind einem Gehalt des verwendeten Glyoxals an Glyoxylsäure zuzuschreiben.

Freie **Allantoïnsäure** hat J. Ponomareff[6]) aus allantoïnsaurem Kali und H^2SO^4 als in H^2O schwer lösliches krystallinisches Pulver erhalten. Beim Kochen der wässrigen Lösung entsteht Harnstoff und **Allantursäure**, $C^3H^4N^2O^3$, identisch mit der aus Uroxansäure[7]), verschieden von der aus Oxonsäure[8]) erhaltenen, welch' letztere J. P. für $C^3H^5N^3O^2$ hält. Einbasische Säure. Dargestellt wurde das Na-, NH^4-, Ba-, Pb- und Ag-salz, welche zum Theil Krystallwasser enthalten.

Barbitursäure, ihre Beziehung zu Cyanacetylharnstoff: M. E. Mulder[9]).

Murexid, siehe unter Theobromin.

Allantoxansäure ist nach J. Ponomareff[10]) zweibasisch; di

1) Compt. rend. **87**, 752; Bull. acad. belg. **46**, 449.
2) »Nicht Malonylharnstoff.«
3) Berl. Ber. **11**, 2157.
4) Berl. Ber. **11**, 500.
5) Berl. Ber. **11**, 1784.
6) Berl. Ber. **11**, 2155.
7) Daselbst **9**, 1162.
8) Ann. Ch. **175**, 234.
9) Bull. soc. chim. **29**, 531.
10) Berl. Ber. **11**, 2157.

Digitized by Google

Salze beider Reihen krystallisiren gut; die sauren sind die beständigeren. Saurer Aethyläther: honigartig. Das saure Kalisalz mit H^2O gekocht gibt Biuret und Kaliumformiat. Durch Mineralsäuren entsteht aus den Salzen (Pb-salz) CO^2 und **Allantoxaidin**, $C^3H^3N^3O^2 + H^2O$, vielleicht $CO\left\langle\begin{array}{l}NH\text{—}CO\\ \qquad\;\, |\\ NH\text{—}CNH\end{array}\right.$, harte kleine Prismen, verwitternd, beim Erhitzen ohne Schmelzen sich zersetzend. In siedendem, schwer in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich. Bildet sehr unbeständige Salze, z. B. $C^3H^2AgN^3O^2$. Beim Kochen mit H^2O entsteht Biuret und Ameisensäure. — Allantoxansaures Kali liefert mit Na-amalgam oder Zn-staub Salze der **„Hydroxansäure“**, $C^8H^{10}N^6O^7$, eines schwer löslichen krystallinischen Pulvers, das beim Kochen mit HCl oder HNO^3 nicht verändert wird. Ziemlich starke zweibasische Säure; Br oxydirt zu Biuret, $KMnO^4$ wieder zu allantoxansaurem Kali.

Hypoxanthin und höchst wahrscheinlich auch **Xanthin** entstehen aus reinem Blutfibrin durch die Einwirkung von Pancreasferment (G. Salomon)[1].

Ueber die Verbreitung und Entstehung von **Hypoxanthin** (und Milchsäure) in thierischen Organismen hat G. Salomon[2]) ausführlich berichtet.

Die Priorität der von Fittig[3]) vorgeschlagenen **Harnsäureformel** wird von Willgerodt[4]) reclamirt, die Reclamationen indess von Fittig[5]) zurückgewiesen.

Dimethylharnsäure entsteht nach C. J. Mabery und H. B. Hill[6]) beim Erhitzen von trockenem harnsaurem Blei von geeigneter Darstellung mit überschüssigem Jodmethyl. Zusammensetzung $C^7H^8N^4O^3$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^3$ nach dem Trocknen bei 160°; $C^7H^8N^4O^3 + H^2O$ nach dem Trocknen im Vacuum. Kleine schiefe Prismen; scheidet sich in der Hitze zuweilen in wasserärmeren zugespitzten Prismen ab. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation. In 200 Thln. kochenden Wassers, kaum in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. In concentr. H^2SO^4 oder HCl leicht löslich, daraus beim Verdünnen krystallisirend.

Kalisalz: $C^5(CH^3)^2K^2N^4O^3 + 4H^2O$. Atlasglänzende Nadeln, in H^2O sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Natronsalz: $C^5(CH^3)^2Na^2N^4O^3 + 4\frac{1}{2}H^2O$. Barytsalz: $C^5(CH^3)^2BaN^4O^3 + 3H^2O$, platte durchsichtige Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem

1) Berl. Ber. **11**, 574.
2) Z. phys. Ch. **2**, 65.
3) Fittig's Grundriss der organischen Chemie, 1877, S. 309.
4) Berl. Ber. **11**, 1670.
5) Berl. Ber. **11**, 1792.
6) Berl. Ber. **11**, 1329.

Digitized by Google

leichter löslich. Es werden weiter die sauren Salze besprochen: $C^5(CH^3)^2HKN^4O^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$; $C^5(CH^3)^2HNaN^4O^3 + 2H^2O$; $C^5(CH^3)^2HbaN^4O^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Beim Erhitzen mit conc. HCl auf 170° bildet die Säure: CO^2, NH^3, Methylamin und Glycocoll. M. und H. ziehen aus den vorstehenden Thatsachen den Schluss, dass die Harnsäure vier (NH)-gruppen enthalte, und dass ihr also entweder die Formel von Medicus[1]) oder jene von Fittig[2]) zukomme.

1) Ann. Ch. 175, 65.

2) Grundriss d. org. Chemie 1877, 309.

Digitized by Google

Reihe der aromatischen Verbindungen.

Allgemeines.

In einer ausführlichen Abhandlung über die **Constitution der Benzolderivate** fasst E. Wroblewsky [1]) seine bereits früher über diesen Gegenstand veröffentlichten Notizen [2]) zusammen.

Von F. Fittig [3]) liegen theoretische Betrachtungen über die Constitution des Benzols vor.

Aromatische Kohlenwasserstoffe. Von verschiedenen Seiten sind Untersuchungen veröffentlicht worden, welche sich mit der bei Glühhitze stattfindenden Zersetzung des Braunkohlentheeröls, des Holztheers und des Petroleums beschäftigen. Liebermann und O. Burg [4]), welche ihre Versuche hauptsächlich auf die als Gasöle bekannten Braunkohlentheeröle, nebenbei aber auf Steinkohlentheeröl, Vulkanöl und Petroleum ausdehnten, kommen zu dem Resultat, dass alle diese Oele unter theilweiser Vergasung aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter mehr oder weniger Benzol, Toluol und Anthracen, bisweilen auch Naphtalin und Chrysen liefern, wenn sie durch rothglühende — am besten mit Holzkohle beschickte — Messingröhren geleitet werden. Braunkohlentheeröl steht in seinem diesbezüglichen Verhalten dem Steinkohlentheeröl sehr nahe; die Ausbeute an Benzol, Toluol und Anthracen steht bei beiden in nahezu demselben Verhältniss, nur ist die Gasbildung (56 pCt.) beim Braunkohlentheeröl beträchtlicher, besonders aus den höchstsiedenden Antheilen (63 pCt.), wie auch immer dann, wenn nur glühende Röhren verwendet werden. Noch grösser ist der Gasverlust beim Petroleum und Vulkanöl, welche zudem kein Anthracen liefern. Die Verfasser machen schliesslich aufmerksam, dass es durch Combination der Gas- und Theerbereitung vielleicht gelingen könne, die Gasöle der Paraffinfabriken für die Farbenindustrie nutzbar zu machen.

1) Ann. Ch. 192, 196.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874: 314, 377, 475 u. 485; 1875: 276 u. 278; 1876: 261, 264, 266, 350, 354 u. 364.
3) J. pr. Ch. 17, 428.
4) Berl. Ber. 11, 723.

Digitized by Google

Versuche ganz ähnlicher Art hat früher schon Al. Letny[1]) veröffentlicht und berichtet im Anschluss an jene, dass sich seine neuen Resultate den Erfahrungen von Liebermann und Burg anpassen. Letny[2]) verwandte Petroleumrückstände von Baku, Braunkohlentheere und die trocknen Destillationsproducte des natürlichen Asphalts und der harzigen Schiefer. Von der Länge der glühenden Kohlenschicht hängt es ab, ob neben den flüssigen auch feste Kohlenwasserstoffe entstehen. So wurden bei kleinen Versuchen keine festen Kohlenwasserstoffe, sondern nur Benzol und dessen Homologe erhalten, während beim Arbeiten im grösseren Massstabe auch Naphtalin, Anthracen und Phenanthren entstanden.

Eine weitere Bestätigung dieser Beobachtungen geben die Versuche von Albert Atterberg[3]), welcher Fichtenholztheer durch glühende Röhren leitete. Atterberg macht namentlich auch auf den bedeutenden Einfluss aufmerksam, welchen die Temperatur auf die Art der Zersetzung ausübt.

Noch eingehender besprechen M. Salzmann und H. Wichelhaus[4]), welche früher schon an die Mittheilung von Liebermann und Burg eine kurze Notiz[5]) anschlossen, den Mechanismus der Benzolbildung aus Braunkohlentheeröl, wie auch die Contactwirkung, welche verschiedene Substanzen auf die sie passirenden heissen Gase ausüben.

Zur experimentellen Prüfung seiner früher ausgesprochenen Ansicht, dass Benzol das Leuchtvermögen des Leuchtgases wesentlich beeinflusse, hat E. Frankland in Gemeinschaft mit E. Thorne[6]) Versuche angestellt, um die **Leuchtkraft des Benzols** zu prüfen. Da Benzoldämpfe für sich mit russender Flamme brennen, wurden dieselben mit Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas verdünnt. Es ergaben sich folgende Werthe bezüglich des Leuchteffects:

1	engl. Pfund	Benzol	mit	Wasserstoff gemengt	=	5,793	Pfund	Wallrath,
1	»	»	»	» Kohlenoxyd »	=	6,1	»	»
1	»	»	»	» Grubengas »	=	7,7—7,8	»	»

Das Verhalten des Aluminiumbromids gegen aromatische Kohlenwasserstoffe hat Gustavson[7]) studirt. Er beschreibt zwei Verbindungen, $Al^2Br^6 \cdot 6C^6H^6$ und $Al^2Br^6 \cdot 6C^7H^8$, welche aus Benzol resp. Toluol und Al^2Br^6 beim Erwärmen oder leichter beim Durchleiten von HBr oder HCl durch ein Gemisch beider entstehen.

1) Berl. Ber. **11**, 412.
2) Berl. Ber. **11**, 1210; Dingl. pol. J. **229**, 353.
3) Berl. Ber. **11**, 1222.
4) Berl. Ber. **11**, 1431.
5) Berl. Ber. **11**, 802.
6) Ch. Soc. J. 1878, [3], 89.
7) Berl. Ber. **11**, 1841.

Digitized by Google

Zur Darstellung der Verbindung $Al^2Br^6 \cdot 6C^7H^8$ giesst man geschmolzenes Al^2Br^6 in eine einseitig zu einer Capillare ausgezogene Glasröhre derart, dass das Al^2Br^6 an den Glaswandungen möglichst vertheilt ist, und gibt trocknes Toluol hinzu. Dabei löst sich das Al^2Br^6 auf und die Flüssigkeit theilt sich in zwei scharf begrenzte, nicht mischbare Schichten, eine obere von wechselnder Zusammensetzung (Auflösung von Al^2Br^6 in Toluol) und eine untere, deren Zusammensetzung der Formel $Al^2Br^6 \cdot 6C^7H^8$ entspricht. Aehnlich verfährt man zur Darstellung der Benzolverbindung. $Al^2Br^6 \cdot 6C^6H^6$ ist flüssig. Spec. Gew. bei 0° 1,49, bei 20° 1,47; erstarrt bei —15°. Zersetzt sich beim Erwärmen wie auch beim Aufbewahren schon bei gewöhnlicher Temperatur. $Al^2Br^6 \cdot 6C^7H^8$: braunrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0° 1,37; bei 20° 1,35; erstarrt bei —17° nicht. Wasser zersetzt die Verbindung äusserst heftig in Toluol, Al^2O^3 und BrH; auch beim Erwärmen oder längeren Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr tritt Zersetzung ein. In Toluol wenig löslich. Der Verf. führt den Nachweis, dass die Verbindung $Al^2Br^6 \cdot 6C^7H^8$ in der That ein chemisches Individuum, nicht etwa eine Auflösung von Al^2Br^6 in Toluol ist. Er glaubt ferner in seiner Reaction eine rationelle Erklärung für die Wirkung des Al^2Br^6 beim Bromiren aromatischer Kohlenwasserstoffe gefunden zu haben, oder räumt ihr doch wenigstens den Vorzug ein vor der Friedel'schen, welche auf der bisher nicht erwiesenen Existenz metallorganischer Verbindungen basire. Auch die Verbindungen des Aluminiumchlorids mit Benzol und Toluol: $Al^2Cl^6 \cdot 6C^6H^6$ und $Al^2Cl^6 \cdot 6C^7H^8$ hat Gustavson [1]) dargestellt. $Al^2Cl^6 \cdot 6C^6H^6$ erstarrt bei 5° zu einer krystallinischen Masse, welche bei +3° schmilzt. Spec. Gew. bei 0° 1,14, bei 20° 1,12. $Al^2Cl^6 \cdot 6C^7H^8$ erstarrt bei 17° noch nicht. Spec. Gew. bei 0° 1,08, bei 22° 1,06. Durch Einwirkung von Brom erhält man aus diesen Verbindungen C^6Br^6 resp. $C^7Br^5H^3$. Organische Chlorverbindungen wirken auf dieselben energisch unter HCl-Entwicklung ein.

E. Edor und A. Rilliet [2]) haben das Product der **Einwirkung von Chloraluminium auf Toluol und Chlormethyl**, welches ihnen Friedel und Crafts zur Verfügung stellten, mit verschiedenen Oxydationsmitteln behandelt und dabei immer Isophtalsäure neben geringen Mengen Terephtalsäure erhalten. Sie kommen zu dem Resultat, dass die synthetischen Xylole sehr wenig o-Xylol enthalten, dass aber bei der Einwirkung von Al^2Cl^6 auf Chlormethyl und Benzol fast ausschliesslich Isoxylol und nur wenig (ca. 5 pCt.) p-Xylol entsteht.

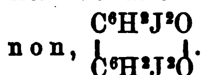
1) Berl. Ber. **11**, 2151.

2) Berl. Ber. **11**, 1627; Arch. sc. ph. nat. **63**, 159.

Digitized by Google

Gustavson [1]) hat seine bereits früher [2]) veröffentlichten Versuche über die **Einwirkung des Broms auf aromatische Kohlenwasserstoffe** bei Gegenwart von Aluminiumbromid auch auf das Isopropylbenzol, Isobutylbenzol und Aethylbenzol ausgedehnt. Das Isopropylbenzol, welches aus Propylwie auch aus Isopropylbromür und Benzol unter dem Einfluss von Aluminiumbromid entsteht, verhält sich gegen Aluminiumbromidhaltiges Brom ähnlich wie das Cymol. Es wird in C^6Br^6 und Isopropylbromür gespalten; nur entsteht neben dem Isopropylbromür stets eine gewisse Menge seiner Bromsubstitutionsproducte. In analoger Weise gibt Isobutylbenzol C^6Br^6 und Bromsubstitutionsproducte des Isobutylbromürs, während Aethylbenzol — gerade wie das Toluol — keiner Spaltung unterliegt, sondern in Pentabromäthylbenzol verwandelt wird.

H. Kämmerer und E. Benzinger [3]) haben **Phenol, Thymol** und käufliches **Kreosot** auf das **Verhalten gegen Jod** geprüft. Trägt man in deren erwärmte, alkalische Lösungen mittelst Jodkalium gelöstes Jod bis zur Sättigung ein, so erhält man aus allen charakteristisch gefärbte Niederschläge. Vorläufig wurde nur ein aus Phenol dargestellter, rothbrauner Körper untersucht, welcher allem Anschein nach mit dem von Lautemann [4]) und später von Kekulé [5]) beschriebenen Zersetzungsproducte (nach Lautemann $C^6H^2J^2O$) der Trijodsalicylsäure und des Trijodphenols identisch ist. Verfasser halten ihr Product für Tetrajoddiphenylchinon,



E. B. Schmidt [6]) hat seine Untersuchung [7]) über die **Einwirkung der Halogenschwefelverbindungen auf Benzol, Anilin und Acetanilid** fortgesetzt und ist dabei zu folgendem Resultat gekommen: 1) Chlorschwefel wirkt auf Benzol erst bei 250° und zwar in der Weise, dass nur 1 Atom des Halogens in die Verbindung eintritt, während sich sämmtlicher Schwefel abscheidet. ($C^6H^6 + S^2Cl^2 = HCl + C^6H^5Cl + S^2$.) Aus denselben beiden Körpern entstehen bei Gegenwart von Zink neben einer unerheblichen Menge Phenyldisulfid unbestimmbare schwefelhaltige Substanzen. 3) Die Halogenschwefelverbindungen wirken auf Anilin so ein, dass die ganze zugefügte Schwefelmenge fixirt wird, unter Bildung

1) Berl. Ber. **11**, 1251.
2) Berl. Ber. **11**, 971 u. 1101.
3) Berl. Ber. **11**, 557.
4) Ann. Ch. Ph. **120**, 137.
5) Ann. Ch. Ph. **131**, 221.
6) Berl. Ber. **11**, 1168.
7) Berl. Ber. **9**, 1050.

Digitized by Google

hauptsächlich zweifach und wahrscheinlich auch dreifach geschwefelter Substanzen und wenig Monothianilin. So erhielt Verfasser aus Jodschwefel und Anilin neben geringer Ausbeute an Thioanilin (Schmp. 105—106°) beträchtliche Mengen harziger Substanzen, welche ein Gemisch mehrfach geschwefelter Aniline bilden. Bromschwefel gab in weitaus vorwiegender Menge höher geschwefelte Aniline, aus welchen ein Dithioanilin, $C^{12}H^{10}N^2S^2$, isolirt aber doch nicht völlig gereinigt werden konnte. Chlorschwefel verhält sich ähnlich gegen Anilin; Acetanilid verwandelt er in Di- und Trithioacetanilid; Dithioacetanilid, $[NH(C^2H^3O)C^6H^4]^2S^2$, krystallisirt aus Eisessig in grauweissen Blättchen oder kugeligen Aggregaten. Schmp. 215—217°. Leicht löslich nur in Alkohol, besonders in heissem. Durch Säuren wird das Dithioacetanilid in Essigsäure und Pseudodithioanilin zerlegt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, glasglänzenden, grünlichen, dünnen Nadeln, welche bei 78—79° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform löst es sich in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff in der Kälte sehr wenig, mehr bei Siedetemperatur. Das Pseudodithioanilin ist nicht identisch mit dem aus Bromschwefel und Anilin erhaltenen Dithioanilin, es unterscheidet sich von diesem namentlich durch stärker basische Eigenschaften und demzufolge grössere Löslichkeit in HCl. Verfasser gibt dem Pseudodithioanilin die Formel: $NH^2_C^6H^4_S_S_C^6H^4_NH^2$, während er das harzartige Dithioanilin als

$NH^2_C^6H^3\langle{S \atop S}\rangle C^6H^3_NH^2$ bezeichnet. Ausgezeichnet durch Krystallisationsfähigkeit ist das schwefelsaure Dithioanilin, $C^{12}H^{12}N^2S^2 H^2SO^4 + 2H^2O$; strahlig gruppirte Nädelchen oder warzige Massen, die, im reinen Zustand weiss, sich beim Trocknen an der Luft röthlich färben. Das Trithioacetanilid, $NH(C^2H^3O)_C^6H^4_S^3 C^6H^4_NH(C^2H^3O)$, krystallisirt aus Eisessig in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die allmählig gelb werden. Schmp. 213—214,5°. Leicht löslich in Alkohol, besonders warmem. Wird durch längeres Erhitzen mit HCl oder H^2SO^4 in Essigsäure und eine harzige Schwefelbase (Trithioanilin?) gespalten.

Ausgehend von der Annahme, dass in der **aromatischen Nitrogruppe** der Rest einer der gewöhnlichen salpetrigen Säure ($H_O_N{=}O$) isomere Säure von der Formel $H_N\langle{O \atop O}\rangle$ enthalten sei, versucht Aug. Laubenheimer [1]) diese aus Nitro-m-chlornitrobenzol, $C^6H^3ClNO^2NO^2$ (Cl = 1; 3, 4), zu isoliren, nach-

1) Berl. Ber. **11**, 303.

Digitized by Google

dem er früher [1]) bereits gezeigt hatte, dass o-Dinitroverbindungen mit Ammoniak und Natronlauge eine ihrer Nitrogruppen gegen NH^2 beziehungsweise OH austauschen. Zum Vergleich wurde das Cadmium-Kaliumnitrit, $CS(NO^2)^2 \cdot 2KNO^2$, gewählt, welches von Topsöe [2]) krystallographisch beschrieben worden ist. Verfasser verwandelte das aus Dinitrochlorbenzol und alkohol. Ammoniak gewonnene Ammoniaksalz, NO^2NH^4, in das Doppelsalz obiger Zusammensetzung. Beide erwiesen sich als krystallographisch identisch (C. Bodewig). Eine eigentliche Atomwanderung hält Verfasser in diesem Falle für ausgeschlossen und glaubt, dass beim Austritt der Nitrogruppe eine theilweise Aenderung in der Bindung der Atome eintritt.

In der Verwendung saurer Lösungen von Zinnchlorür hat H. Limpricht [3]) eine Methode zur Reduction und **quantitativen Bestimmung aromatischer Nitrogruppen** gefunden. Durch die Beobachtung Spiegelberg's, welcher sich gelegentlich von der energisch reducirenden Wirkung des Zinnchlorür's überzeugte, veranlasst, liess H. Limpricht durch Heinzelmann und Altmann eine Reihe quantitativer Versuche ausführen und fand, dass die Umwandlung von NO^2 in NH^2 bei weitem in den meisten Fällen genau nach dem Schema: $NO^2 + 3SnCl^2 + 6HCl = NH^2 + 3SnCl^4 + H^2O$ erfolgt. Verfasser verwandten zur Reduction einer gewogenen Menge der Nitroverbindung (ca. 0,2 Grm.) überschüssige Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt, erwärmten kurze Zeit in offenen Gefässen, oder bei flüchtigen Nitroverbindungen im zugeschmolzenen Rohr (auf 100°), und titrirten das $SnCl^2$ mit Jodlösung oder auch Chamäleonlösung zurück.

Hepp [4]) beschreibt einige **Additionsproducte und Derivate aromatischer Trinitroverbindungen.** $C^6H^3(NO^2)^3 \cdot C^6H^6$, aus gewöhnlichem Trinitrobenzol und Benzol, grosse, glänzende Prismen, welche an der Luft ihr Benzol verlieren. $C^6H^3(NO^2)^3 \cdot C^{10}H$ grosse, weisse, leicht veränderliche Nadeln, Schmp. 152°. $C^6H^3(NO^2)^3 \cdot C^6H^5NH^2$, rothe, durch Lösungsmittel und an der Luft veränderliche Nadeln, Schmp. 123—124°. $C^6H^3(NO^2)^3 \cdot C^6H^5N(CH^3)$ lange, tiefviolette Nadeln, Schmp. 106—108°. Das isomere Trinitrobenzol (1, 2, 4) gibt mit alkoholischem Anilin Dinitrodiphenylamin, $C^6H^3(NO^2)^2\text{-}NHC^6H^5$, Schmp. 153°; in Wasser sehr wenig löslich. Gewöhnliches Trinitrotoluol (Schmp. 82°) verhält sich dem gewöhnlichen Trinitrobenzol vollkommen analog.

1) Berl. Ber. **9**, 826; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 227.
2) Wien. Ber. **78**, II, Januar 1877; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 418.
3) Berl. Ber. **11**, 35, 40.
4) Bull. soc. chim. **30**, 4.

Digitized by Google

Aus p-Dinitrobenzol und Naphtalin erhält man eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, Schmp. zwischen 110 und 115°.

R. Schmitt[1]) hat das Studium der **Einwirkung von Chlorkalksolution auf aromatische Amine**, welches er und Bennewitz[2]) früher mit dem p-Amidophenol begonnen hatte, fortgesetzt. Es gelang ihm nicht, mit Hülfe derselben Reaction aus o-Amidophenol ein Azophenol zu gewinnen. Hingegen eignet sie sich ziemlich gut zur Darstellung von Azobenzol aus Anilin und sehr gut von p-Azotoluol aus p-Toluidin, wenn beide mit Chloroform in der vom Verfasser vorgeschriebenen Weise verdünnt werden. Auf die Details der Vorschrift sei verwiesen.

Die Wirkungsweise des **Schwefelsäuremonochlorhydrin's auf aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Derivate** ist früher mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Nachdem Armstrong[3]) bereits zu dem allgemeineren Ergebniss gekommen, dass die normale Reaction des Chlorhydrin's in der Bildung von Sulfonsäuren bestehe, und Pike[4]) eingehendere Versuche derselben Art angekündigt hat, haben H. Beckurts und R. Otto[5]) die Frage, welche von den drei Gleichungen: a) $SO^2\langle^{Cl}_{OH} + RH = SO^2\langle^{R}_{OH} + HCl$. b) $SO^2\langle^{Cl}_{OH} + RH = SO^2\langle^{Cl}_{R} + H^2O$. c) $SO^2\langle^{Cl}_{OH} + 2RH = SO^2\langle^{R}_{R} + HCl + H^2O$ unter bestimmten Bedingungen Geltung hat, der Entscheidung näher gebracht. Auf Toluol wirkt $SO^2\langle^{Cl}_{OH}$ vorzugsweise nach a), dabei entsteht etwas Sulfotoluid (Schmp. 158°) und sehr wenig p-Toluolsulfonchlorid. Bei Gegenwart von (1 Mol.) P^2O^5 verlaufen die den Gleichungen a) und b) entsprechenden Reactionen gleichwerthig neben einander, während die Bildung von Sulfotoluid in ganz untergeordneter Weise erfolgt. Aus Isoxylol und $SO^2\langle^{Cl}_{OH}$ entsteht hauptsächlich Xylolsulfonsäure, identisch mit der m-Xylolsulfonsäure von O. Jacobsen[6]). Nebenproduct bildet das Chloranhydrid dieser Säure. Gleiche Mol. Monochlorbenzol und $SO^2\langle^{Cl}_{OH}$ wirken vorwiegend nach a) aufeinander ein, ausserdem entsteht eine geringe Menge Dichlorsulfo-

1) J. pr. Ch. 18, 195.
2) J. pr. Ch. 8, 1; Jahresb. f. r. Ch. 1873, 239; vergl. auch R. Hirsch, Berl. Ber. 11, 1980.
3) Berl. Ber. 4, 356.
4) Berl. Ber. 7, 1024.
5) Berl. Ber. 11, 2061.
6) Berl. Ber. 11, 18.

Digitized by Google

benzid, $(C^6H^4Cl)^2SO^2$, (Schmp. 147°), (identisch mit dem von Otto[1]) aus Monochlorbenzol und SO^3 erhaltenen) und noch weniger p-Chlorbenzolsulfonchlorür. In durchaus analoger Weise verläuft die Reaction zwischen $SO^2\langle^{Cl}_{OH}$ aus Monobrombenzol. Das hierbei entstehende Dibromsulfobenzid krystallisirt aus heissem Weingeist, worin es schwer löslich ist, in langen, spiessigen Nadeln, welche bei 172° schmelzen. Aus Thiophenol (2 Mol.) und p-Toluolsulfhydrat wurden bei der Einwirkung von (1 Mol.) $SO^2\langle^{Cl}_{OH}$ Phenyldisulfid, $(C^6H^5)^2S^2$, beziehungsweise p-Toluoldisulfid, $(C^7H^7)^2S^2$, erhalten. Endlich haben R. Otto und A. Knoll[2]) aus Sulfobenzid und $SO^2\langle^{Cl}_{OH}$ eine Sulfobenzidsulfonsäure, $C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3H$, dargestellt.

C. Boettinger[3]) studirte die **Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzol.** Unter Abspaltung von HCl und SO^2 entstehen in kleiner Menge geschwefelte und geschlorte Verbindungen, welche Verfasser für Benzoldisulfid und einen geschlorten Abkömmling desselben zu halten geneigt ist. Ebensowenig führte das Studium der Einwirkung von $SOCl^2$ auf Toluol und Naphtalin zu besseren Resultaten. Bei der Einwirkung des $SOCl^2$ auf eine ätherische oder Benzol-Lösung von Anilin[4]) entstehen neben salzsaurem Anilin Schwefelchlorür, schweflige Säure und ein chlor- und schwefelhaltiger Körper.

Aromatische Sulfone. Phenyltolylsulfon, $C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$, nach A. Michael und A. Adair[5]) durch Einwirkung von P^2O^5 entweder auf ein Gemisch von Benzolsulfonsäure und Toluol oder p-Toluolsulfonsäure und Benzol dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Prismen, welche bei 124,5° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich sind (100 Th. Alkohol lösen bei 20° 1,62 Th. Sulfon). Die Identität der nach beiden Methoden dargestellten Sulfone veranlasst die Verfasser, ihnen die Formel $(C^6H^5)^2\overset{VI}{S}O^2$ zu geben. Kaliumpermanganat oxydirt das p-Phenyltolylsulfon zu p-Sulfobenzidcarbonsäure, $C^6H^5\text{-}SO^2\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$, welche, durch wiederholtes Lösen in Kalilauge und Ausfällen mit HCl gereinigt, aus Alkohol in kleinen, weissen Prismen krystallisirt. Schmp. über 300°. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heissem,

1) Ann. Ch. Ph. **145**, 28.
2) Berl. Ber. **11**, 2075.
3) Berl. Ber. **11**, 1409.
4) Berl. Ber. **11**, 1407.
5) Berl. Ber. **11**, 116.

Digitized by Google

leichter in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, besonders in heissem Nitrobenzol. Sulfotoluid lässt sich in analoger Weise durch $KMnO^4$ oxydiren: Sulfobenziddicarbonsäure, $SO^2(C^6H^4COOH)^2$, kleine, weisse Prismen; Schmp. über 300°. In Alkohol, Eisessig und Benzol selbst beim Kochen nur wenig löslich, leichter in heissem Nitrobenzol.

Nachdem H. Beckurts und R. Otto[1]) in einer vorläufigen Mittheilung auf die Verwerthbarkeit der Friedel-Crafts'schen Reaction zur Darstellung von Sulfonen aufmerksam gemacht haben, berichten dieselben Verfasser über eine Reihe aromatischer Sulfone, welche sie mit Hülfe des Al^2Cl^6 aus den Chloranhydriden der Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen dargestellt haben. Gemäss der Gleichung: $C^6H^5\text{-}SO^2Cl + C^6H^6 = (C^6H^5)^2SO^2 + HCl$ wurden aus 40 Grm. Sulfobenzolchlorür und 22 Grm. Benzol 40 Grm. Sulfobenzid (statt 49 Grm.) erhalten. Monochlorsulfobenzid, $\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^4Cl\end{matrix}\right\rangle SO^2$, aus Sulfobenzolchlorür und Chlorbenzol, krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen, weissbraunen Blättchen, die bei 93° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Versuche, aus Benzolsulfonchlorür und Brombenzol sowie Nitrobenzol die entsprechenden Sulfone zu gewinnen, waren erfolglos. Aus p-Toluolsulfonchlorür und Toluol entsteht Sulfotoluid, $(C^7H^7)^2SO^2$, identisch mit demjenigen R. Otto's und A. Gruber's[2]), sowie auch A. Michael's und A. Adair's[3]). Phenyltolylsulfon ist identisch mit demjenigen von Michael und Adair[4]). Phenylxylylsulfon, aus m-Xylol, gelblich weisse Nadeln; Schmp. 80°, unzersetzt destillirbar. Tolylxylylsulfon, Sulfoxylid und Phenylnaphtylsulfon konnten nicht erhalten werden; ebenso ergab die Einwirkung von m-Benzoldisulfonchlorid auf Benzol unbrauchbare Resultate. (H. Beckurts und R. Otto)[5]).

C. Pauly und R. Otto[6]) veröffentlichen neue Versuche, welche eine Ergänzung zu ihren früheren[7]) Mittheilungen über die **Disulfoxyde des Benzols und Toluols** bilden. Bezüglich der spontanen Bildung der Disulfoxyde aus den zugehörigen Sulfinsäuren weisen die Verfasser nach, dass der Sauerstoff bei dieser eigenthümlichen Reaction keine Rolle spielt. Auch führen sie einige Ver-

1) Berl. Ber. **11**, 472.
2) Ann. Ch. Ph. **154**, 193.
3) Berl. Ber. **10**, 583; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 277. Berl. Ber. **11**, 116.
4) Berl. Ber. **11**, 116.
5) Berl. Ber. **11**, 2066.
6) Berl. Ber. **11**, 2070.
7) Berl. Ber. **10**, 2181; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 281.

Digitized by Google

suche an, welche zur Bestätigung ihrer früheren Ansicht dienen, dass die Sulfoxyde ätherartige Verbindungen der unbekannten Thiobenzolsulfonsäuren sind.

Synthese des Phenols, Kresols, Phenylmercaptans, der Benzoësäure etc. etc. Leitet man Sauerstoff oder auch einen Luftstrom durch nahe zum Sieden erhitztes Benzol, welches mit Chloraluminium versetzt ist, so wird ein Theil des Sauerstoffs absorbirt. Wird das Gemenge nachher in Wasser gegossen und die wässerige Lösung von der aufschwimmenden öligen Schicht getrennt, so kann man ersterer nach Hinzufügung einiger Tropfen Schwefelsäure mit Aether reines Phenol (Siedep. 192°) entziehen. In ähnlicher Weise gelingt es durch Uebertragung atmosphärischen Sauerstoffs an Toluol Kresol darzustellen. Auch der Schwefel tritt mit warmem Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid in Reaction; unter Entwicklung von Chlor- und Schwefelwasserstoff bilden sich mehrere schwefelhaltige Benzolabkömmlinge. Nachgewiesen wurden Phenylmercaptan, C^6H^5SH, Phenylsulfid, $(C^6H^5)^2S$, und Diphenylendisulfid, $(C^6H^4)^2S^2$. Verfasser sehen in den erwähnten Reactionserscheinungen eine neue Stütze der früher[5]) von ihnen ausgesprochenen Ansicht, dass die condensirende Wirkung des Al^2Cl^6 auf der vorausgehenden Bildung einer metallorganischen Verbindung, $C^6H^5Al^2Cl^5$, beruhe. (C. Friedel und J. M. Crafts[2]).

Auch Kohlensäure wird von einer nahe zum Siedepunkt erhitzten Mischung von Benzol und Al^2Cl^6 absorbirt: $C^6H^6 + CO^2 = C^6H^5\text{-}CO^2H$. Die Einwirkung muss mehrere Tage andauern, und die Kohlensäure völlig trocken sein. Energischer als diese wirkt schweflige Säure: $C^6H^6 + SO^2 = C^6H^5\text{-}SO^2H$. Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzol und Al^2Cl^6 erhielten die Verfasser Th. Zincke's β-Benzoylbenzoësäure: $C^6H^6 + C^6H^4(CO)^2O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H$. Die Anhydride der einbasischen Säuren endlich gaben unter ähnlichen Reactionsbedingungen Ketone; z. B.: $C^6H^6 + (C^2H^3O)^2O = C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + C^2H^4O^2$. (C. Friedel und J. M. Crafts)[3]).

Mit Studien über die Valenz des Bors beschäftigt, untersuchte C. Councler[4]) die **Einwirkung des Borchlorid's auf Benzol und Benzylalkohol.** Benzol wird von Borchlorid selbst bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, bei gelindem Erwärmen aber verharzt. Aus

1) Compt. rend. 85, 74; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 274.
2) Compt. rend. 86, 884.
3) Compt. rend. 86, 1368.
4) J. pr. Ch. 18, 395.

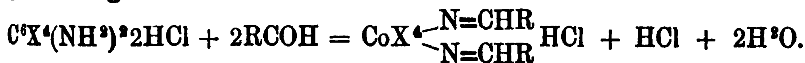
Digitized by Google

Benzylalkohol erhält man durch Einleiten von Borchlorid nicht den Benzyläther der Borsäure, sondern neben Benzylchlorid nur Dibenzyl.

Oxydation aromatischer Substanzen mittelst Chromoxychlorid. p-Bromtoluol wird zu p-Brombenzoësäure (Schmp. 250° oxydirt, während o- und m-Bromtoluol unverändert bleiben. Aus Nitrotoluol erhält man Methylnitrochinon. Anethol liefert Anisaldehyd. Mit Cymol gibt Chromoxychlorid eine chokoladen-braune Verbindung: $C^{10}H^{14} \cdot 2CrOCl^2$, welche sich mit Wasser unter Wärmeentbindung zu Isocuminsäurealdehyd umsetzt. Letztere hat den Geruch und Geschmack des Camphers; bei 80° schmilzt sie, auf eine höhere Temperatur erhitzt verliert sie ihr Wasser und bleibt flüssig. (A. Etard)[1]).

Ueber das Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper (A. Christiani)[2]).

Eine interessante neue Klasse von Körpern hat A. Ladenburg[3]) entdeckt und mit dem Namen der **Aldehydine** belegt. Dieselben entstehen bei Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine. Höchst charakteristisch für sie ist die Leichtigkeit, womit sie sich bilden. Bringt man die Aldehyde zu den Lösungen der Chlorhydrate von o-Diaminen, so wird Salzsäure frei und es entstehen die Chlorhydrate der einbasischen Aldehydine. Die Reaction kann durch folgendes allgemeine Schema veranschaulicht werden:



$$C^6X^4(NH^2)^2 2HCl + 2RCOH = C^6X^4 \begin{matrix} \diagup N{=}CHR \\ \diagdown N{=}CHR \end{matrix} HCl + HCl + 2H^2O.$$

Bemerkenswerth ist, dass diese Reaction eine vortreffliche Methode abgibt, um o-Diamine von m- und p-Diaminen zu unterscheiden, da die Chlorhydrate der Ersteren mit Aldehyden z. B. Benzaldehyd Salzsäure entwickeln, letztere auf Aldehyde nicht reagiren. Einem Einwande H. Schiff's[4]) bezüglich der Neuheit dieser Verbindungen begegnet A. L.[5]) mit Hinweis auf dieses Verhalten der Chlorhydrate der o-Diamine.

Auf einige allgemeine theoretische Bemerkungen A. Ladenburg's[6]) über die sog. Condensationen in der Orthoreihe und den Zusammenhang dieser Reaction mit der Entstehung der Aldehydine sei verwiesen.

Zur Darstellung der Aldehydine[7]) erhitzt man das betreffende o-Diamin (1 Mol.) mit dem Aldehyd (2 Mol.) einige Zeit auf 120 bis

1) Compt. rend. 87, 989.
2) Z. phys. Ch. 2, 273.
3) Berl. Ber. 11, 590, 1648; A. L. und Th. Engelbrecht, Berl. Ber. 11, 1653; A. L. u. L. Rügheimer, Berl. Ber. 11, 1656.
4) Berl. Ber. 11, 830.
5) Berl. Ber. 11, 835.
6) Berl. Monatsber. 1878, 457.
7) S. oben.

Digitized by Google

160°, oder das trockene Chlorhydrat des Diamin's mit dem Aldehyd bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung. In beiden Fällen ist die Ausbeute gering. Bessere Resultate (50—70% der theoretischen Ausbeute) erhält man, wenn man die wässerigen Lösungen der o-Diaminchlorhydrate mit dem Aldehyde schüttelt; es entstehen zunächst zähe Massen, die aber nach längerer Zeit, oder durch Zufügen kleiner Mengen von Alkohol und Schütteln ziemlich rasch in das farblose, krystallinische Chlorhydrat der neuen Base verwandelt werden. Die einzelnen bis jetzt dargestellten Aldehydine sind:

Tolubenzaldehydin, $C^{21}H^{18}N$ oder $C^6H^3{<}^{CH^3}_{NC^7H^6}{-}NC^7H^6$, aus o-Toluylendiamin und Benzaldehyd. Farblose, wasserhelle, glänzende Prismen (Krystallmessung von Bodewig, siehe Abh.); Schmp. 195,5°. In kleinen Mengen unzersetzt sublimirbar; bei Destillation grösserer Mengen bemerkt man den Geruch nach Benzonitril. In Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol. Verdünnte Säuren lösen, es entstehen dabei Salze. Chlorhydrat, $C^{21}H^{18}N^2HCl$. Beim Erhitzen mit C^2H^5J auf 120° entsteht aus der Base die Verbindung $C^{23}H^{23}N^2J$, welche mit $^1/_2H^2O$ aus heissem Wasser in langen Nadeln oder dicken, kurzen, gut ausgebildeten Prismen oder Tafeln krystallisirt; Schmp. 180—181°; in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung scheidet mit Jod braune Krystalle, $C^{23}H^{23}N^2J^3$, aus. Ein anderes Perjodid entsteht beim Erhitzen der Base mit C^2H^5J auf 150°.

Aus dem Monojodid wurde durch Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Lösung erhalten, die beim Eindampfen ein Oel abschied; diess die freie Base $C^{23}H^{23}N^2OH$. Gibt mit HCl krystallinisches Chlorhydrat und dieses mit $PtCl^4$ ein in Wasser und Alkohol schwer lösliches Chloroplatinat $(C^{23}H^{23}N^2Cl)^2 + PtCl^4$. Jodmethyl verhält sich ähnlich wie C^2H^5J und gibt analoge Derivate. A. L. und L. Rügheimer haben das Tolubenzaldehydin mit übermangansauren Kalium oxydirt und erhielten so Dibenzylidenamidobenzoësäure, $C^6H^3{<}^{COOH}_{NC^7H^6}{-}NC^7H^6$, hübsche weisse Prismen, Schmp. 253,5—254,5°.

Tolufurfuraldehydin, $C^6H^3{<}^{CH^3}_{NC^5H^4O}{-}NC^5H^4O$, entsteht aus o-Toluylendiamin und Furfurol; dünne, weisse, seideglänzende Prismen; Schmp. 128,5°. Nitrat $C^{17}H^{14}N^2O^2HNO^3$, Nadeln; Chloroplatinat, $(C^{17}H^{14}N^2O^2HCl)^2PtCl^4$, gelbe Krystalle. Base gibt mit CH^3J bei 195,5° schmelzende Blätter, $C^{18}H^{17}N^2O^2J$. Das diesem Jodid entsprechende Chlorid ist in Wasser leicht löslich. Jodid und Chlo-

rid sind stark giftig. Chloroplatinat, $(C^{18}H^{17}N^2O^2Cl)^2PtCl^4$. Alkoholische Jodidlösung gibt mit Jod ein Trijodid in hellbraunen Nadeln, $C^{18}H^{17}N^2O^2J^3$, Schmp. 126—128°, oder ein Pentajodid, $C^{18}H^{17}N^2O^2J^5$, stahlblaue, schiefe Säule; Schmp. 190°.

Phenylanisaldehydin, $C^{22}H^{20}N^2O^4$, aus o-Phenylendiamin und Anisaldehyd, sternförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 128,5 bis 129°.

Toluanisaldehydin, aus o-Toluylendianin und Anisaldehyd, Nadeln; Schmp. 152°, noch nicht ganz rein erhalten.

Phenylbenzaldehydin, $C^{20}H^{16}N^2$ oder $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NC^7H^6\\NC^7H^6\end{matrix}\right.$, aus o-Phenylendiamin und Benzaldehyd (A. L. und Th. Engelbrecht), farblose, gut ausgebildete Prismen; Schmp. 133—134°. Chlorhydrat, $C^{20}H^{16}N^2$, HCl, farblose Prismen. Chloroplatinat, $(C^{20}H^{16}N^2HCl)^2+PtCl^4$, goldgelbe Nadeln. Nitrat, aus Chlorhydrat und Salpetersäure krystallinischer Niederschlag. Bisulfat, $C^{20}H^{16}N^2H^2SO^4$, farblose, glänzende Blättchen. Die Base gibt mit C^2H^5J die hübsch krystallisirende Verbindung $C^{22}H^{21}N^2J$. Schmp. 211—213°. Mit CH^3J entsteht das in Prismen krystallisirende Jodid, $C^{21}H^{19}N^2J$.

Phenylfurfuraldehydin, $C^{16}H^{12}N^2O^2$ oder $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NC^5H^4O\\NC^5H^4O\end{matrix}\right.$, aus o-Phenylendiamin und Furfurol; aus hochsiedendem Ligroïn umkrystallisirt bildet es farblose, compacte Krystalle; Schmp. 95—96°. Chlorhydrat, Chloroplatinat, Sulfat und Nitrat krystallisiren. C^2H^5J erzeugt ein wenig krystallinisches Jodid, woraus ein krystallinisches Chloroplatinat dargestellt werden konnte, von der Formel $(C^{16}H^{12}N^2O^2\,C^2H^5Cl)^2 + PtCl^4$. Die Jodmethylverbindung entsteht leichter; bildet bei 192—193° schmelzende Prismen.

Die Einwirkung von Salicylaldehyd auf o-Toluylendiamin hat bis jetzt noch kein Aldehydin gegeben. Die Reaction tritt leicht ein, verläuft aber anders, als bei den andern Aldehyden. Es scheinen dabei auf 1 Mol. o-Toluylendiamin 3 Mol. Salicylaldehyd zu wirken. Die entstehende Verbindung wird von Salzsäure leicht unter Bildung von Salicylaldehyd zersetzt. Erhitzt man 1 Th. Diamin mit 1,5—2 Thln. Aldehyd, so entsteht eine Verbindung, die aus 2 Mol. Diamin und 3 Mol. Salicylaldehyd entstanden zu sein scheint. Die Analyse passt zur Formel $C^{35}H^{32}N^4O^3$. A. L. gibt dieser Verbindung wegen der prachtvollen, reinblauen Fluorescenz, welche die meisten Lösungen, namentlich aber die alkalische Lösung derselben auszeichnet, den Namen Azurin.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n-6}.

Benzolderivate.

M. Berthelot[1]) hat seine bereits vor 10 Jahren (Bull. soc. Chim. X. 17) unternommenen Versuche, durch Einwirkung conc. Jodwasserstoffsäure auf **Benzol Wasserstoff an dieses zu addiren,** wiederholt. Es gelang ihm nicht nur, einen Kohlenwasserstoff von annähernd der Zusammensetzung des Hexans, C^6H^{14}, sondern auch die wasserstoffärmere Verbindung C^6H^{12} (Siedep. 68,5—72°) zu isoliren. B. hält somit seine Behauptung, dass aromatische Kohlenwasserstoffe zu Fett-Kohlenwasserstoffen reducirt werden können, aufrecht. Auf die angeknüpften theoretischen Erörterungen sei verwiesen.

Die Untersuchung der **Tri- und Tetrachlorbenzole,** welche früher[2]) schon kurz veröffentlicht wurde, lassen F. Beilstein und A. Kurbatow[3]) jetzt im Zusammenhang folgen. Neu hinzugefügt sind folgende Verbindungen: Nitrotrichlorbenzol, $C^6H^2Cl^3NO^2$ (1, 3, 6; 2), erhalten durch Nitriren des p-Dichloracetanilid's, $C^6H^3(NHC^2H^3O)Cl^2$ (1; 3, 6), Umwandlung des einen der hierbei entstehenden Nitrodichloracetanilide in Nitrodichloranilin und nachfolgende Ersetzung von NH^2 durch Cl. Krystallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln. Schmp. 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin. Chlornitrophenylendiamin, $C^6H^2ClNO^2NH^2NH^2$ (1, 4, 3, 5), erhält man durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitrotrichlorbenzol (2; 1, 3, 5, aus symmetrischem Trichlorbenzol). Rothe Nadeln, leicht löslich in Alkohol, weniger in 50 procentiger Essigsäure oder Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin. Schmp. 192—194°. Erhitzt man das aus benachbartem Trichlorbenzol erhaltene Nitrotrichlorbenzol (4; 1, 2, 3) mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht Nitrodichloranilin (Schmp. 162—163°), welches beim Behandeln mit Salpetrigäther o-Dichlornitrobenzol, $C^6H^3NO^2Cl^2$ (4; 1, 2), gibt.

Benzonitril, welches Fehling bekanntlich im Jahre 1844 entdeckte, haben J. v. Liebig und F. Woehler bereits im Jahre 1832 durch Erhitzen von Benzamid mit kaustischem Baryt erhalten. Erst jetzt hat sich herausgestellt, dass beide Körper identisch sind. (Woehler)[4]).

1) Ann. chim. phys. [5], 15, 150.
2) Berl. Ber. 10, 270; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 282.
3) Ann. Ch. 192, 228.
4) Ann. Ch. 192, 362.

Digitized by Google

Nach F. Beilstein und A. Kurbatow[1]) werden **Chlornitroderivate des Benzols** nur dann durch H^2S reducirt, wenn sie keine benachbarten Nitrogruppen oder der Nitrogruppe benachbartes Chlor enthalten. In allen anderen Fällen wird das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder den Schwefelwasserstoffrest umgetauscht. Chlordinitrobenzol, $C^6H^3(NO^2)^2Cl$, (Schmp. 50°), gibt mit alkoholischem Schwefelammonium, Schwefelkalium oder besser Kaliumhydrosulfid m-Dinitrophenylsulfid $[C^6H^3(NO^2)^2]^2S$. Krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln. Schmp. 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) verwandelt es (bei 120°) in das Sulfon $[C^6H^3(NO^2)^2]^2SO^2$ (Gelbliche Prismen, Schmp. 240—241°). Nitro-p-dichlorbenzol, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot Cl$ (Cl = 1, 2, 4), Schmp. 54,5°, wird durch alkoholisches Schwefelkalium in Chlornitrophenylsulfid, $[C^6H^3 \cdot Cl \cdot NO^2]^2S$, verwandelt (dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 149—150°), durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat in Chlornitrothiophenol, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot SH$ (aus Eisessig in gelben Tafeln; Schmp. 212—213°). Letzteres liefert mit alkoholischem Schwefelammonium kein Chloramidothiophenol, sondern $C^{12}H^7Cl^2N^2S^3$ (gelbe, bei 147° schmelzende Nadeln von schwach basischen Eigenschaften); Verfasser geben dieser Verbindung die muthmassliche Formel $\begin{matrix} C^6H^3 \cdot Cl \cdot SH \cdot N \\ | \\ C^6H^3 \cdot Cl \cdot SH \cdot N \end{matrix}\rangle S$. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) oxydirt dieselbe zu $C^6H^3 \cdot Cl \cdot N^2 \cdot S$ ($C^6H^3 \cdot Cl <^{N}_{S}> N$); grosse, farblose Nadeln, Schmp. 103,5°. Chlor-o-dinitrobenzol, $C^6H^3 \cdot Cl(NO^2)^2$ (Cl = 1; 3, 4), Schmp. 38°, gibt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat Chlornitrothiophenol, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot SH \cdot NO^2$ (Cl = 1; 3, 4). Dies krystallisirt aus Essigsäure in gelben Nadeln; Schmp. 171°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Essigsäure, sehr schwer in Alkohol. Aus symmetrischem Nitro-m-dichlorbenzol, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot Cl$, und alkoholischem Kaliumhydrosulfid erhält man Tetrachlorazoxybenzid, $(C^6H^3 \cdot Cl^2)^2N^2O$ und symmetrisches Dichloranilin. Ersteres schmilzt bei 171—172°, letzteres bei 50—51°. Siedep. 259—260°.

Aus Chlordinitrobenzol (dargestellt durch Nitriren von Chlorbenzol) entsteht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure nicht Chlornitranilin (wie Jungfleisch[2]) angibt), sondern nur Chlorphenylendiamin, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot (NH^2)^2$. (F. Beilstein und A. Kurbatow[3]).

1) Berl. Ber. **11**, 2056.
2) Ann. chim., phys. [4], **15**, 231.
3) Berl. Ber. **11**, 2056.

Digitized by Google

Zur Geschichte der Anilinfabrikation. (C. Häussermann [1]).)

Reinigung des Anilins. (Rosenstiehl [2]).)

Verbindungen von **Anilin mit Kupferchlorid:** $CuCl^2, 2C^6H^5NH^2$, braunes krystallinisches Pulver, und $CuCl^2, 2(C^6H^5NH^2, HCl)$, schön gelbe Tafeln, die an der Luft allmählig grün werden: M. A. Destrem [3]).

Anilin gibt mit einer alkoholischen Kobaltchlorür-Lösung einen blassrothen Niederschlag von: $2C^6H^7N + CoCl^2 + 2C^2H^6O$, welcher bei gewöhnlicher Temperatur und rascher bei 100° in die blaue, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung $2C^6H^7N + CoCl^2$ übergeht. (Ed. Lippmann und Vortmann) [4]).

Oxydation des Anilins. Bei der Oxydation des Anilins durch MnO^4K entsteht wie bekannt [5]) neben Ammoniak und Azobenzol Oxalsäure. Die Menge des zu Oxalsäure oxydirten Kohlenstoffs beträgt — auf den Kohlenstoff des Anilins berechnet — 22,05 bis 23,8 pCt. (S. Hoogewerf und W. A. van Dorp) [6]).

In Chloroform gelöstes Anilin wird nach Schmitt [7]) durch Chlorkalk in Azobenzol verwandelt.

Ueber die methylirten Aniline und ihre technische Gewinnung findet sich ein E. E. unterzeichneter Aufsatz in Dingl. pol. J. **230**, 245 und 351.

Zur Darstellung des **Dimethylanilins** empfiehlt N. J. Merril [8]) trocknes Trimethylphenylammoniumjodür in einem Strome reinen Chlorwasserstoffgases zu destilliren. In der ersten Vorlage condensirt sich das salzsaure Dimethylanilin, in der zweiten das Jodmethyl.

Wird eine wässerige Lösung von **Quecksilberchlorid** zu einer alkoholischen Lösung von **Dimethylanilin** gefügt, so fällt sofort ein weisser Niederschlag: $HgO + HgCl^2 + 2C^6H^5\text{-}N(CH^3)^2$, während sich das Doppelsalz $HgCl^2 + 2C^6H^5N(CH^3)^2 \cdot HCl$ in Lösung befindet. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in dicken, meist zu Drusen zusammengewachsenen Tafeln oder compacten Säulen mit zugespitzten Endflächen. Schmp. 149°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, in der Wärme in beiden löslich, schwer löslich in Aether und heissem Benzol. Der weisse Niederschlag, $Hg^2OCl^2[C^6H^5\text{-}(CH^3)^2]$, bildet kleine, nadelförmige, unschmelzbare Krystalle. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser; in kaltem Alko-

1) Dingl. pol. J. **228**, 179.
2) Arch. Pharm. [3], **13**, 262.
3) Bull. soc. chim. **30**, 482.
4) Berl. Ber. **11**, 1069.
5) Berl. Ber. **10**, 1936. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 284.
6) Berl. Ber. **11**, 1202.
7) Arch. Pharm. [3], **12**, 457.
8) J. pr. Ch. **17**, 286.

Digitized by Google

hol schwer löslich, in heissem ziemlich leicht. Krystallisirt aus heissem Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen, welche allmählig (rasch beim Erhitzen auf 100°) blau werden. Durch HCl wird diese basische Verbindung, wie es scheint, in die vorher beschriebene neutrale übergeführt. (W. Staedel und Otto Klein [1]).)

Nitroso- und Nitrodiphenylamin. Statt des früher [2]) verwendeten rohen, Salpetersäure-haltigen Aethylnitrits lässt O. N. Witt [3]) reines Amylnitrit und eine bestimmte Menge Salpetersäure auf Diphenylamin einwirken. Beim Uebergiessen von 20 Grm. Diphenylamin mit einer Mischung von 15 Cc. HNO^3 (spec. Gew. 1,424), 35 Grm. Amylnitrit und 100 Cc. Alkohol entsteht so unter Erwärmung Mononitrodiphenylnitrosamin, $C^{12}H^9N^3O^3$, welches bei 133,5° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln löslich ist. Mit Brom gibt es lange, gelbe Nadeln (Schmp. 208,5—209°) und kleine gelbe Prismen (Schmp. 214,5—215°). Anilin oder alkoholische Kalilauge bewirken die Abspaltung der Nitrosogruppe, es entsteht Nitrodiphenylamin, $C^{12}H^{10}N^2O^2$; orangegelbe Blättchen, Schmp. 132°. Löst sich in alkoholischer Kalilauge mit scharlachrother Farbe. Eine Mischung von 48 Grm. Amylnitrit, 40 Cc. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,424) und je 50 Cc. Eisessig und Alkohol gibt mit 17 Grm. Diphenylamin eine Verbindung $C^{12}H^8N^4O^5$, welche mit Anilin oder alkoholischem Kali zwei isomere Dinitrodiphenylamine, $C^{12}H^9N^3O^4$, liefert. Sie lassen sich durch Methylalkohol trennen. In Methylalkohol lösliches (p-) Dinitrodiphenylamin krystallisirt aus Alkohol in dicken, blau schimmernden, gelben Nadeln vom Schmp. 214°, welche sich in alkoholischer Kalilauge mit carminrother Farbe lösen. Das in Methylalkohol nicht lösliche (o-) Dinitrodiphenylamin krystallisirt aus Benzol in zinnoberrothen Warzen. Schmp. 211,5°. Es löst sich in alkoholischer Kalilauge mit scharlachrother Farbe.

α-Dinitrophenylanilin, welches Willgerodt [4]) bereits durch Einwirkung einer alkoholischen Schwefelwasserstoff-Anilinlösung auf α-Dinitrochlorbenzol erhielt, entsteht auch aus letzterem und Sulfocarbanilid, wenn beide in alkoholischer Lösung erhitzt werden. α-Dinitrophenylbromanilin, $C^6H^4.Br \cdot NH_C^6H^3(NO^2)^2$, wird aus Dinitrodiphenylharnstoff und α-Dinitrochlorbenzol erhalten. Beide werden im geshlossenen Rohr auf 160—170° erhitzt. Blassrothgelbe

1) Berl. Ber. **11**, 1741.
2) Berl. Ber. **8**, 857; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 243.
3) Berl. Ber. **11**, 755; Ch. Soc. J. 1878, 202; Bull. soc. chim. **29**, 443.
4) Berl. Ber. **9**, 977; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 227. Entdeckt wurde das Dinitrophenylanilin von C. Clemm, J. pr. Ch. **108**, 319; **109**, 175.

Digitized by Google

Nadeln. Schmp. 152—153°. Leicht löslich in reinem Alkohol, in Aether und Eisessig; in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslich. (C. Willgerodt)[1]).

Aug. Laubenheimer[2]) beschreibt einige neue, aus o-Dinitrobenzol, Chlor- und Brom-o-dinitrobenzol gewonnene Verbindungen. Orthonitranilin (Schmp. 71,5°) entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf o-Dinitrobenzol. Nitrochlorphenyl-äthylamin, $C^6H^3 \cdot ClNO^2 \cdot NH_C^2H^5$, erhielt Eug. Kuthe beim Schütteln des Dinitrochlorbenzols, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot NO^2$ (Cl = 1; 3, 4), mit einer alkoholischen Lösung von Aethylamin. Glänzende, goldgelbe Nadeln. Schmp. 83—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. In Wasser und verdünnten Säuren (ausgenommen die Essigsäure) ist es fast unlöslich. Nitrochlorphenyl-p-tolylamin, $C^6H^3 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot NH_C^7H^7$, entsteht gleichzeitig mit Diazoamidotoluol aus Dinitrochlorbenzol und p-Toluidin. Kleine rothe Nädelchen, Schmp. 124°. Löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Nitrochlorphenyl-m-phenylendiamin, $C^6H^4 \cdot NH^2 \cdot NH_C^6H^3 \cdot ClNO^2$, bildet carminrothe, seideglänzende Nädelchen, die bei 150—151° schmelzen. In kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heissem und in Aether. Gibt mit Säuren unbeständige Salze. Die Halogen- und Nitroderivate des Anilins, ferner auch Naphtylamin erwiesen sich nicht in einer den vorher erwähnten Aminen analogen Weise reactionsfähig. Harnstoff wie auch Acetamid geben mit Dinitrochlorbenzol Nitrochloranilin, $C^6H^3 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot Cl$ (NH^2 = 1; 2, 5). Aus Dinitrobrombenzol und Natronlauge entstehen zwei Nitrobromphenole (siehe diese).

Chloraniline. Dichloranilin. F. Beilstein und A. Kurbatow[3]) haben den drei bekannten[4]) Dichloranilinen drei neue hinzugefügt, wodurch die von der Theorie vorausgesehene Sechszahl der Dichloraniline voll ist. 1) a-Dichloranilin[5]), $C^6H^3 \cdot NH^2 \cdot Cl \cdot Cl$ (NH^2 = 1; 3, 4), aus m-Chloranilin oder Nitrodichlorbenzol (Schmp. 43°). Lange Nadeln. Schmp. 71,5°, Siedep. 272°. Gibt durch Austausch des NH^2 gegen Cl unsymmetr. Trichlorbenzol (Schmp. 16°). Acetylderivat, Schmp. 120,5°. 2) v-Dichloranilin, $C^6H^3 \cdot NH^2Cl \cdot Cl$ (NH^2 = 1; 2, 3), aus dem zugehörigen Nitrodichlorbenzol dargestellt: Na-

1) Berl. Ber. 11, 601.
2) Berl. Ber. 11, 1155.
3) Berl. Ber. 11, 1860.
4) Auch über diese finden sich in der Abhandlung noch einige Angaben.
5) o-, m- und p- bezeichnet die relative Stellung der Chloratome; a heisst asymmetrisch, s symmetrisch, v benachbart.

Digitized by Google

deln; Schmp. 23—24°, Siedep. 252°. Lässt sich in v-Trichlorbenzol (Schmp. 53—54°) überführen. Schmp. des Acetylderivats 56—57°. 3) m-Dichloranilin, $C^6H^3 \cdot NH^2 \cdot Cl \cdot Cl$ (NH^2 = 1; 2, 6), dargestellt durch Reduction des Nitrodichlorbenzols vom Schmp. 71°. Nadeln, Schmp. 39°. Acetylderivat, Schmp. 175°. **Trichloranilin.** 1) Gewöhnliches s-Trichloranilin, $C^6H^2(NH^2)Cl^3$ (NH^2 = 1; 2, 4, 6). Lange Nadeln. Schmp. 77,5°, Siedep. 262° (im Dampf). Acetylderivat schmilzt bei 204°. 2) Symmetrisches a-Trichloranilin, $C^6H^2(NH^2)Cl^3$ (NH^2 = 1; 2, 4, 5), aus Nitrotrichlorbenzol (Schmp. 58°), oder durch Chloriren von p-. (a) o-Dichloranilin und m-Chloranilin. Am besten wird es aus p-Dichloracetanilid dardargestellt. Dicke Nadeln, Schmp. 95—96°. In bekannter Weise in Tetrachlorbenzol (Schmp. 137—138°) übergehend. Acetylderivat schmilzt bei 184—185°. Neben diesem Trichloranilin entsteht 3) v-Trichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot Cl^3$ (NH^2 = 1; 2, 3, 4), aus (a) o-Dichloranilin und m-Chloranilin. Dargestellt durch Chloriren des m-Chloracetanilids. Nadeln. Schmp. 67,5°, Siedep. 292° (im Dampf). Beim Austausch von NH^2 gegen Cl bildet sich v-Tetrachlorbenzol (Schmp. 45—46°). **Tetrachloranilin.** 1) a-Tetrachloranilin, $C^6H(NH^2)Cl^4$ (NH^2=1; 2, 3, 4, 6), aus m-Chloranilin. Nadeln, Schmp. 88°. Acetylderivat schmilzt bei 173—174°. 2) v-Tetrachloranilin, $C^6H(NH^2)Cl^4$ (NH^2 = 1; 2, 3, 4, 5), durch Reduction des Nitro-s-tetrachlorbenzols. Schmp. 118°. 3) s-Tetrachloranilin, $C^6H(NH^2)Cl^4$ (NH^2 = 1; 2, 3, 5, 6), aus Nitro-s-tetrachlorbenzol. Schmp. 90°.

Nitrochloraniline. Beim Nitriren der Acetylverbindung des p-Dichloranilins entsteht s-Nitro-p-dichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot Cl$ (NH^2 = 1; 2, 4, 5), — gelbe Nadeln, Schmp. 153°; Acetylderivat schmilzt bei 145—146° — und v-Nitro-p-dichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot Cl^2 \cdot NO^2$ (NH^2 = 1; 2, 5, 6): hellgelbe, bei 67—68° schmelzende Nadeln. Acetylderivat, Schmp. 204—205°. Aus (a)o-Dichloracetanilid erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure die Acetylverbindung des v-Nitro-(a)-o-dichloranilins und des isomeren s-Nitro-(a)o-dichloranilins. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen von s-Nitro-a-trichlorbenzol (Schmp. 58°) mit alkoholischem Ammoniak. Es bildet gelbe, bei 175° schmelzende Nadeln. Acetylderivat, Schmp. 123—124°. v-Nitro-(a)o-dichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot Cl^2$ (NH^2 = 1; 2, 3, 4), schmilzt bei 95—96°, sein Acetylderivat bei 152—153°. Gleichzeitig entsteht auch Dinitrodichloranilin: rothe Nadeln, Schmp. 127—128°; Acetylderivat schmilzt bei

Digitized by Google

245—246°. v-Nitro-(v)o-dichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot Cl^2 \cdot NO^2$ ($NH^2 = 1$; 2, 3; 6), wurde aus v-Nitro-v-trichlorbenzol (Schmp. 55—56°) und alkoholischem Ammoniak dargestellt. Hellgelbe Krystallnadeln. Schmp. 162—163°. Aus dem symmetrischen m-Dichloranilin wurden zwei isomere Verbindungen erhalten, das p-Nitro-(s)m-dichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot Cl \cdot NO^2 \cdot Cl$ ($NH^2 = 1$; 3, 4, 5), — gelbe Nadeln, Schmp. 170—171°, Schmp. des Acetylderivats 222° — und das o-Nitro-(s)m-dichloranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot Cl^2$ ($NH^2 = 1$; 2, 3, 5), welches bei 79° schmelzende Nadeln bildet (Schmp. der Acetylverbindung 138—139°). Das Nitro-s-trichlorbenzol (Schmp. 68°) gibt mit alkoholischem Ammoniak Nitrochlorphenylendiamin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot NH^2 \cdot Cl$ ($NH^2 = 1$; 2, 3, 5). Aus s-Trichloranilin konnte kein Nitroderivat gewonnen werden, hingegen aus dem a-Trichloranilin das Nitro-a-trichloranilin, $C^6H \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot Cl^3$ ($NH^2 = 1$; 2, 3, 4, 6): gelbe, bei 124° schmelzende Nadeln (Schmp. der Acetylverb. 193°). F. Beilstein und A. Kurbatow[1].)

Mono- und Dijodanilin entstehen bei der Einwirkung von Jod auf (in 3 Th. Alkohol suspendirten) phenylirten, weissen Präcipitat. Man erhält die Basen gebunden an HCl und HJ. Schmp. des Monojodanilins 64°. Dijodanilin, $C^6H^3 \cdot J^2 \cdot NH^2$, bildet farblose Nadeln oder Prismen. Schmp. 96°. Sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol, mässig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser und Petroleumäther. Salze nur bei Gegenwart viel freier Säure in wässeriger Lösung beständig. $C^6H^3 \cdot J^2 \cdot NH^2 \cdot HCl$, farblose glänzende Blättchen oder feine Nadeln. Gibt mit $PtCl^4$ das Chloroplatinat: $[C^6H^3 \cdot J^2 \cdot NH^2 \cdot HCl]^2PtCl^4$ (gelbe Blättchen). $C^6H^3 \cdot J^2 \cdot NH^2 \cdot HNO^3$, feine farblose Nadeln. $3C^6H^3 \cdot J^2 \cdot NH^2 \cdot 2H^2SO^4$, farblose Blätter oder Nadeln, verliert schon bei 100° einen Theil des Dijodanilins. Dijodbenzanilid, $C^6H^3 \cdot J^2 \cdot NH_C^7H^5O$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln. Schmp. 181°. Mit rohem alkoholischen Aethylnitrit gibt es m-Dijodbenzol (Schmp. 36,5°). Ch. Rudolph[2].)

Bereits im Jahre 1861 hat P. Schützenberger gezeigt, dass Chlorjod sich zur Jodirung in der aromatischen Reihe sehr gut eignet. A. Michael und M. Norton[3]) verwenden das Chlorjod zur **Darstellung jodirter aromatischer Amine.** Sie lassen dasselbe in berechneter Menge dampfförmig in die Lösung des Amins eintreten. Aus Acetanilid erhielten sie p-Jodacetanilid

1) Berl. Ber. 11, 1978.
2) Berl. Ber. 11, 78.
3) Berl. Ber. 11, 107.

Digitized by Google

Krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln, meist mit abgestumpften Ecken. Schmp. 181,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, in Alkohol und Eisessig. Gibt mit conc. HNO^3 Nitro-p-jodanilin, $C^6H^3 \cdot NH^2 \cdot J \cdot NO^2$; orangegelbe Nadeln, Schmp. 122°. 2 Mol. Chlorjod und 1 Mol. essigsaures Anilin (in Eisessiglösung) geben neben wenig Monojodanilin Dijodanilin[1]) vom Schmp. 95—95,5°, Erstarrungspunkt 63°. Trijodanilin[2]), $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot J^3$, entsteht bei der Einwirkung von 3 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. salzsaures Anilin (gelöst in verdünnter HCl). Aus heissem Alkohol in langen, weissen Nadeln. Schmp. 185,5°, Erstarrungspunkt 146°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in mässig conc. heisser Salzsäure. Schwefelwasserstoff, Essigäther und Eisessig lösen es leicht. Mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als Dijodanilin und dabei ähnlich wie dieses einen penetranten Geruch verbreitend. Besitzt keine basischen Eigenschaften. m-Nitranilin liefert mit Chlorjod (neben wenig Monojodnitranilin?) Dijod-m-nitranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot J^2$, (in fast theoretischer Menge). Aus heissem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 145,5° schmelzen. Aus p-Nitranilin (1 Mol.) und Chlorjod (2 Mol.) entsteht hauptsächlich (70—80 pCt.) Monojod-p-nitranilin, dabei sehr wenig Dijod-p-nitranilin, welches man fast ausschliesslich erhält, wenn das Chlorjodid auf die in Chloroform gelöste freie Base einwirkt. Monojod-p-nitranilin, $C^6H^3 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot J$, scheidet sich aus heissem Wasser in kanariengelben, langen Nadeln aus. Schmp. 105,5°. Löslich in Alkohol. Salzsaures Salz schmilzt unter Zersetzung bei 162—164°. Dijod-p-nitranilin, $C^6H^2 \cdot NH^2 \cdot NO^2 \cdot J^2$, kurze, hellgelbe Nadeln oder Prismen, im reflectirten Licht blau. Schmp. 243—244°. In Alkohol wenig löslich, leichter in Chloroform oder Essigäther. Besitzt keine basischen Eigenschaften.

o-Phenylendiamin liefert beim mehrstündigen Erhitzen mit Ameisensäure das bei etwas über 360° siedende und bei 167° schmelzende Methenyl-o-phenylendiamin, $C^6H^4 <^{NH}_{N} > CH$. In Alkohol und in Wasser löslich, woraus es sich umkrystallisiren lässt. Aus Alkohol kann es in schönen Krystallen erhalten werden. Die Substanz bildet Salze. Chlorhydrat, Nitrat, Sulfat und Acetat sind sehr leicht in H^2O löslich; Chlorhydrat ist analysirt, $C^7H^6N^2HCl + H^2O$. Chloroplatinat, aus H^2O unkrystallisirt, ist $(C^7H^6N^2HCl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$. Chloraurat, $C^7H^6N^2HCl + AuCl^3$. Wendet man statt Ameisensäure Propionsäure an, so erhält man Propenyl-o-phe-

1) Man vgl. Ch. Rudolph, Berl. Ber. 11, 76.

2) Von Stenhouse schon dargestellt. Ann. Ch. Ph. 134, 218.

Digitized by Google

nylendiamin, $C^6H^4<^{NH}_{N}>C^8H^5$, welches weit über 360° siedet und bei 168,5 — 169° schmilzt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Chlorhydrat, $C^9H^{10}N^2HCl$, wie der Sulfat sehr leicht löslich. Chloroplatinat, krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure in schön rothgelben Krystallen, $(C^9H^{10}N^2HCl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$. Krystallwasser geht an trockener Luft weg. Pikrat, $C^9H^{10}N^2C^6H^2OH(NO^2)^3$, in kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe Nadeln. m-Phenylendiamin gab mit Ameisensäure, ebensowenig wie p-Phenylendiamin eine analoge Verbindung. p-Phenylendiamin liess sich aber in die entsprechende Formoverbindung, $C^6H^4(NHCOH)^2$, verwandeln. Schmp. 203,5 bis 205°. Beim Erhitzen sich zersetzend. m- und p-Phenylendiamin entwickelten beim Erhitzen und Destilliren mit Ameisensäure viel CO und hinterliessen einen NH^3 und HCN enthaltenden kohligen Rückstand. (E. Wundt)[1]).

Erhitzt man p-Phenylendiamin (1 Mol.) und Benzaldehyd (2 Mol.) längere Zeit auf 110—120°, so entsteht eine feste Masse; dieselbe wird mit Salzsäure ausgezogen; diese Lösung scheidet beim Erkalten ein Oel ab; sie wird filtrirt und mit Kali versetzt; es fällt ein Oel aus, welches bald zu Flocken erstarrt. Diese aus Ligroïn und dann mehrfach aus Alkohol auskrystallisirt, liefern schöne Blätter von starkem Silberglanz; Schmp. 138—140°. Zieht man die erste Reactionsmasse mit Alkohol aus, so erhält man bessere Ausbeute. Die Verbindung ist Dibenzyliden-p-phenylendiamin, $C^{20}H^{16}N^2$. Durch Salzsäure wird es beim Erwärmen allmälig vollständig unter Aufnahme von Wasser in seine Componenten gelegt. Ebenso wirken andere Säuren. Salze lassen sich daher nicht darstellen. Auch C^2H^5J gibt keine definirbare Verbindung (A. Ladenburg)[2]).

β-Dinitrophenylendiamin[3]), $C^6H^2(NO^2)^2(NH^2)^2$, entsteht beim Erhitzen von Pikramid mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung (Temp. 130°). Von C. Clemm[4]) schon als Reductionsprodukt des Pikramid's erwähnt. Krystallisirt aus Alkohol in langen, rothen Nadeln. Schmp. 210—211°. In heissem und kaltem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Eisessig und besonders in Alkohol. Salzsaures Salz, $C^6H^2(NO^2)^2(NH^2)^2 \cdot HCl$: gegen Wasser nicht beständig; auch nicht bei einer Temperatur von 50° aufwärts. Di-

1) Berl. Ber. **11**, 826.
2) Berl. Ber. **11**, 599.
3) Isomer mit Biedermann's und Ledoux's α-Dinitrophenylendiamin; Berl. Ber. **7**, 1531 Jahresb. f. r. Ch. 1874, 323.
4) J. pr. Ch. **109**, 158.

Digitized by Google

acetylverbindung, $C^6H^2(NO^2)^2(NH_C^2H^3O)^2$; aus Weingeist in kanariengelben Nadeln, Schmp. 245—246°. (L. M. Norton und J. F. Elliott)[1]).

Das Methenylorthophenylendiamin ist von E. Wundt[2]) krystallographisch, von A. Hadebeck[3]) optisch untersucht worden.

α-Azobenzolsulfosäure, früher[4]) schon durch Einwirkung von Natriumamalyam auf α-Nitrobenzolsulfosäure dargestellt, haben Ad. Claus und Jul. Moser[5]) weiter untersucht, wenn auch noch nicht rein erhalten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; bildet feine glänzende, gelbe Nadeln. Barytsalz gibt bei der trockenen Destillation Azophenylen und Azobenzolsulfhydrat. Chlorid: Gelbrothe, glänzende Blättchen, Schmp. 145°.

m-Azobenzolsulfosäure, $C^6H^4 \cdot SO^3H \cdot N{=}N \cdot C^6H^4 \cdot SO^3H + 3H^2O$, entsteht nach H. Limpricht[6]) sowohl aus m-Nitrobenzolsulfosaurem Natrium und Natriumamalgam, als auch — und reichlicher — wenn das Kaliumsalz mit Zinkstaub erwärmt wird. Gelbliche, monokline Prismen. Schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol. Chlorid: aus Aether in rubinrothen Nadeln; Schmp. 166—167°. Amid: gelbe Nadeln, in Wasser und Weingeist schwer löslich; Schmp. über 260°. Auch eine Azodisulfobenzolsäure wurde dargestellt.

m-Hydrazobenzolsulfosäure, $C^6H^4 \cdot SO^3H \cdot NH_NH \cdot C^6H^4 \cdot SO^3H + 3^1/_2H^2O$, erhält man aus Azobenzolsulfosäure bei der Einwirkung von saurer Zinnchlorürlösung. Weisse Prismen. Schwer löslich in Wasser, noch weniger in Weingeist.

Auf die Beschreibung einiger Salze sei verwiesen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210° zersetzt sich die Säure nach folgender Gleichung: $C^6H^4 \cdot SO^3H \cdot NH_NH \cdot C^6H^4 \cdot SO^3H + H^2O = SO^4H^2 + C^6H^4 \cdot SO^3H \cdot NH_NH \cdot C^6H^5$. Diese Monosulfosäure, $C^{12}H^9(NH)^2SO^3H + 2^1/_2H^2O$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. In Wasser leicht löslich. Chlorid: am Aether in gelben Blättchen, Schmp. über 240°. Verf. stellte auch eine Hydrazodisulfobenzolsäure dar.

m-Azoxybenzolsulfosäure. Beim Eindampfen mit weingeistigem Kali und nachfolgendem Erhitzen des Rückstandes auf 120° wird m-Nitrobenzolsulfosäure in m-Azoxybenzolsulfo-

1) Berl. Ber. **11**, 327.
2) Pogg. Ann. **5**, 566.
3) Pogg. Ann. **5**, 572.
4) Ad. Claus, Berl. Ber. **10**, 1303; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 484.
5) Berl. Ber. **11**, 762.
6) Berl. Ber. **11**, 1046.

Digitized by Google

säure, $C^6H^4 \cdot SO^3H \cdot \overset{N_N}{\diagdown_{O}\diagup} \cdot C^6H^4 \cdot SO^3H$, verwandelt. Chlorid: aus Alkohol in gelbrothen, rhombischen Säulen. Schmp. 138°. (H. Limpricht)[1]).

Sulfo- und Sulfinsäuren des Benzols.

H. Limpricht[2]) hat A. Langfurth und R. Baessmann veranlasst, die Arbeiten von Reinke[3]) und Knuth[4]), welche sich früher mit der Untersuchung der **Bromderivate der Sulfobenzolsäure** beschäftigten, zu wiederholen und namentlich auch die von Reinke aus dem symmetrischen Tribrombenzol, von Knuth aus Tribrom-m-amidosulfobenzolsäuren dargestellten Tribromsulfobenzolsäuren nochmals einem vergleichenden Studium zu unterziehen. Die Identität der Letzteren ist dadurch nunmehr mit aller Sicherheit festgestellt worden. Ausser auf Knuth's und Reinke's Arbeiten sei hier schon auf die Abhandlungen von Berndsen[5]) und Beckurts[6]) verwiesen. Auch vgl. man die früher veröffentlichten Notizen von H. Limpricht[7]), welche sich zum Theil mit demselben Gegenstande befassen.

Monobromamidosulfobenzolsäure, $C^6H^3 \cdot SO^3H \cdot NH^2$ Br(SO^3H=1; 3,4), entsteht sowohl bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf m-Amidosulfobenzolsäure, als auch durch Erhitzen von Dibrom-m-amidosulfobenzolsäure mit HCl und amorphem Phosphor. Scheidet sich aus conc. wässeriger Lösung in feinen, wasserfreien Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in vier- oder sechsseitigen (klinorhombischen?) Säulen mit 1 Mol. H^2O aus. Kaliumsalz, mit 1,5 Mol. H^2O: in Wasser leicht lösliche Krystallblätter. Bariumsalz, mit 3 oder 1 Mol. H^2O: zu Warzen vereinigte Schuppen. Bleisalz: leicht lösliche, zu Warzen vereinigte Nadeln. Die Diazoverbindung, $C^6H^3 \cdot Br \left\{ \begin{matrix} SO^3 \\ N \end{matrix} \right. \gtrless N$ (wasserhelle mikrosk. Nadeln), geht beim Eindampfen mit conc. BrH in Dibromsulfobenzolsäure, $C^6H^3 \cdot SO^3H \cdot Br^2$($SO^3H$=1; 3, 4) über, deren Chlorür identisch ist mit dem von Limpricht[8]) und Goslich[9]) beschriebenen und deren Amid bei 175° schmel-

1) Berl. Ber. **11**, 1045.
2) Ann. Ch. **191**, 175.
3) Ann. Ch. **186**, 271. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 241 u. 1877, 298.
4) Ann. Ch. **186**, 290. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 242 u. 1877, 299.
5) Ann. Ch. **177**, 82. Jahresber. f. r. Ch. 1875, 258.
6) Ann. Ch. **181**, 209. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 242.
7) Berl. Ber. **10**, 1538. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 300.
8) Ann. Ch. **186**, 146. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 240; 1877, 298.
9) Ann. Ch. **186**, 152. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 240; 1877, 298.

Digitized by Google

zende Nadeln bildet. Nitrodibrombenzolsulfosäure, $C^6H^2 \cdot SO^3H \cdot NO^2 \cdot Br^2 + xH^2O$ ($SO^3H = 1$; 3, 4,6). Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Chlorür: quadratische Säulen oder Tafeln, Schmp. 115,5°. Dibromamidosulfobenzolsäure, $C^6H^2 \cdot SO^3H \cdot NO^2 \cdot Br^2$ ($SO^3H = 1$; 3; 4, 6), von mehreren Chemikern schon dargestellt, wurde durch Erwärmen mit Kaliumnitrat und verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in Dibromsulfobenzolsäure verwandelt: $C^6H^3 \cdot SO^3H \cdot Br^2 + H^2O$, weisse, zerfliessbare Nadeln, Schmp. 110°. Ammoniumsalz: wasserlösliche Nadeln. Kaliumsalz: wasserlösliche Blätter oder gelbe, derbe, rhombische Tafeln. Bariumsalz, mit 2,5 (nach Baessmann[1]) 2 Mol.) H^2O: monokline Säulen oder dünne Blätter. Calciumsalz, mit 3 Mol. H^2O: wasserlösliche Blätter und Nadeln. Bleisalz, mit 3 Mol. H^2O: gelbe, monokline Säulen, löslich in heissem Wasser. Silbersalz: spitze, derbe Prismen. Chlorür: aus Aether in flachen, rhombischen Säulen oder Platten, Schmp. 79—79,5°. Amid: weisse, verfilzte Nadeln, Schmp. 190°. Tribromsulfobenzolsäure[2]), $C^6H^2 \cdot SO^3H \cdot Br^3 + 3H^2O$ ($SO^3H = 1$; 3, 4, 6) wurde am Dibromamidosulfobenzolsäure durch Kochen mit BrH und Kaliumnitrit in Eisessiglösung dargestellt. Weisse Nadeln, Schmp. 140°. Ammoniumsalz, mit 1 Mol. H^2O: weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Kaliumsalz, mit 1 Mol. H^2O: concentrisch gruppirte Nadeln. Bariumsalz, mit 3 Mol. H^2O: rhombische Tafeln oder Säuren. Calciumsalz, mit 6 Mol. H^2O: weisse concentrisch gruppirte Nadeln. Bleisalz, mit 4 Mol. H^2O: weisse büschelförmig vereinigte Nadeln. Silbersalz: kurze Nadeln. Chlorür: aus Aether in farblosen, klinorhombischen Tafeln. Schmp. 86,5°. Amid: aus heissem Wasser in mikroskopischen Nadeln, aus Alkohol in kleinen Blättchen, Schmp. nahe über 225°. Tribromamidosulfobenzolsäure, $C^6H \cdot SO^3H \cdot Br \cdot NH^2 \cdot Br^2 + H^2O$ ($SO^3H = 1$; 2, 3; 4, 6), nach bekannter Methode aus m-Amidosulfobenzolsäure dargestellt, stimmt in ihren Eigenschaften mit den früheren (s. oben) Angaben überein. Sie wurde durch die Diazoreaction in Tribromsulfobenzolsäure, $C^6H^2 \cdot SO^3H \cdot Br^3 + H^2O$ ($SO^3H = 1$; 2, 4, 6) umgewandelt: Erstarrt aus syrupdicker Lösung in wasserhellen rhombischen Tafeln, Schmp. 95°. Ammonium- und Kaliumsalz, mit je 1 Mol. H^2O: rhombische Tafeln. Bariumsalz, mit 9 Mol. H^2O: sechsseitige Blätter oder Prismen; mit 2 Mol. H^2O: kurze, rhombische Säulen. Calciumsalz, mit 8 Mol. (nach Baessmann[3]) 4 Mol.) H^2O: qua-

1) Ann. Ch. **191**, 233.
2) Man vgl. auch Ann. Ch. **186**, 288 u. 303.
3) Ann. Ch. **191**, 211.

Digitized by Google

dratische Tafeln. Bleisalz, mit 9 Mol. H^2O; flache Prismen oder Blätter. Chlorür: aus Aether in rhombischen Tafeln, Schmp. 64—65°. Amid: feine Nädelchen; zersetzt sich vor dem Schmelzen (über 220°). Nitrotribromsulfobenzolsäure, $C^6H \cdot SO^3H$ $Br \cdot NO^2 \cdot Br^2 + 2H^2O$ ($SO^3H = 1$; 2, 3; 4, 6). Zerfliessliche Prismen. Ueber das Kalium-, Barium- und Bleisalz Näheres in der Abhandlung. Chlorür: aus Aether in wasserhellen, rhombischen Täfelchen, Schmp. 144—145°. Amid: mikrosk. Nadeln, sintert bei 175° (nach Baessmann[1]) bei 182°). Eine Dinitrotribromsulfobenzolsäure, $C^6SO^3H \cdot Br \cdot NO^2 \cdot Br \cdot NO^2 \cdot Br + 3H^2O$($SO^3H$ = 1; 2, 3, 4, 5, 6), sowie deren Reductionsprodukte, Diamidomono-, Diamidodi- und Diamidotribromsulfobenzolsäure, sind von Baessmann[2]) beschrieben, worauf hier verwiesen sei. Tetrabromsulfobenzolsäure, $C^6H \cdot SO^3H \cdot Br^4$ $+ 5H^2O$($SO^3H = 1$; 2, 3, 4, 6). Bariumsalz, mit 1,5 H^2O (nach Baessmann wasserfrei): dünne Blättchen oder Nadeln. Calciumsalz, mit 8 Mol. H^2O: weisse Nadeln. Chlorür: aus Aether in wasserhellen, rhombischen Tafeln, Schmp. 96°. Amid: mikrosk. Nadeln. Nitrotetrabromsulfobenzolsäure, $C^6SO^3H \cdot Br^3$ $\cdot NO^2 \cdot Br + 4H^2O$ ($SO^3H=1$; 2, 3, 4; 5, 6). Derbe Nadeln, ohne Zersetzung schmelzend. Gibt, mit conc. HCl auf 200° erhitzt, SO^4H^2 und $C^6H \cdot NO^2 \cdot Br^4$ (Schmp. 96°). Chlorür: aus Aether in weissen, bei 147,5° schmelzenden Täfelchen. Amid: krystallinisches Pulver. Amidotetrabromsulfobenzolsäure, dargestellt aus der Nitrosäure, bildet feine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Diazoverbindung, $C^6Br^4 \left\{ \begin{matrix} N \\ SO^3 \end{matrix} \right. \!\!\! \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} N$ (mikroskop. Täfelchen und Nadeln), liefert mit conc. HBr Pentabromsulfobenzolsäure, $C^6SO^3H \cdot Br^5$. Chlorür: aus Petroleumäther in kleinen Nadeln, Schmp. 97°. Amid: weisse über 250° sich zersetzende Nadeln. — R. Baessmann[3]), welcher Reinke's[4]) Arbeit einer Revision unterwirft, bestätigt mit wenigen Ausnahmen, auf welche thunlichst aufmerksam gemacht wurde, fast sämmtliche oben erwähnten Angaben Langfurth's.

G. Heinzelmann[5]) ergänzt seine früheren[6]) Mittheilungen über Derivate der Disulfobenzolsäure durch die Angabe, dass aus der β-Diazodisulfobenzolsäure jetzt auch die **β-Bromdisulfobenzolsäure** dargestellt wurde. Chlorid, $C^6H^3 \cdot Br$

1) Ann. Ch. **191**, 219.
2) Ann. Ch. **191**, 239.
3) Ann. Ch. **191**, 206.
4) Ann. Ch. **186**, 271. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 241 u. 1877, 298.
5) Ann. Ch. **190**, 222.
6) Ann. Ch. **188**, 157. Berl. Ber. **10**, 1537. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 301.

Digitized by Google

$(SO^2Cl)^2$, zu Warzen vereinigte Blättchen oder Nadeln. Schmp. 103°. Amid, $C^6H^3 \cdot Br(SO^2NH^2)^2$, feine weisse Nadeln; Schmp. 239°.

Sulfobenzidsulfonsäure, $SO^2\langle {C^6H^5 \atop C^6H^4_SO^3H}$, entsteht nach einer vorläufigen Mittheilung von R. Otto und A. Knoll [1]) aus gleichen Molekülen Sulfobenzid und Schwefelsäuremonochlorhydrin, wenn beide auf 120° erhitzt werden.

Durch Erhitzen von 1 Thl. trocknen Dinitroxysulfobenzid's mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erhält man **Tetranitroxysulfobenzid**, $[C^6H^2(NO^2)^2OH]^2SO^2$, welches sich durch das schwerlösliche Kaliumsalz reinigen lässt. Aus heissem Wasser in feinen, bis 3 mm langen, gelben Nadeln von bitterem Geschmack. Schmp. 253°. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Gibt mit 2 Mol. Essigsäure eine gut krystallisirende, aber wenig beständige Verbindung. Kaliumsalz, mikroskopische, röthlich-gelbe Krystalle. Natriumsalz, in Wasser leicht lösliche, mikroskopische, gelbe Nadeln. (J. Annaheim) [2]).

Aus einer Lösung von 2 Mol. benzolsulfinsaurem Natrium und 1 Mol. $NaNO^2$ scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure ein flockiger Niederschlag ab, welcher aus Alkohol umkrystallisirt, weisse gestreifte Nadeln bildet. Diese sind ein gemischtes Säureanhydrid von salpetriger Säure und Sulfinsäure: $C^{12}H^{11}NS^2O^5 = (C^6H^5_SO^2)^2NHO$. Schmp. ungefähr 109°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, CS^2 und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. Löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren zerfällt das Anhydrid in seine Componenten. Dieselbe Spaltung bewirken Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur, eine stärkere Säure aber regenerirt das Anhydrid sofort wieder. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure scheint sich ein Hydroxylaminsalz zu bilden und ist demnach die neue Verbindung wahrscheinlich Dibenzsulfhydroxamsäure. In alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt gibt sie ein in Alkalien unlösliches Produkt, $C^{18}H^{15}NS^3O^7 = (C^6H^5_SO^2)^3NO$. Denselben Körper erhält man bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure oder auch der salpetrigen Säure (unter gewissen Bedingungen) auf Benzolsulfinsäure. Aus Benzol in glasglänzenden Krystallen. Schmp. 98,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Chloroform. (W. Koenigs [3]).)

Nach Otto und Ostrop [4]) wie auch Otto und v. Gruber [5])

1) Berl. Ber. **11**, 2075.
2) Berl. Ber. **11**, 1668.
3) Berl. Ber. **11**, 615 u. 1588.
4) Ann. Ch. **141**, 365.
5) Ann. Ch. **145**, 19.

Digitized by Google

soll bei beiden letztgenannten Reactionen ein Körper $C^{18}H^{16}N^{2}S^{2}O^{6}$ entstehen, indess beruht die Annahme dieser Formel auf einer irrthümlichen Stickstoffbestimmung, wie W. Koenigs [1]) nachweist.

Nach B. Aronheim [2]) gibt das Dreher-Otto'sche [3]) Verfahren zur **Darstellung von Quecksilberdiphenyl** eine weit bessere Ausbeute, wenn man festes, 2,7-procentiges statt des flüssigen 1-procentigen Natriumamalgams verwendet. Verfasser erhielt 46 pCt. der theoretischen Menge, während Ladenburg [4]) und Michaelis [5]) ihre Ausbeute zu 24,8 resp. 27,2 pCt. angeben.

Zinnphenylverbindungen. Nach B. Aronheim [6]) erhält man durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Quecksilberdiphenyl Zinnphenylchlorid (Ausbeute 33—34 pCt.). $SnCl^4 + 2Hg(C^6H^5)^2 = Sn(C^6H^5)^2Cl^2 + 2Hg(C^6H^5)Cl$. Farblose, trikline Prismen. Schmilzt bei 42°, siedet bei 333—337° unter partieller Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin, in Aether in jedem Verhältniss löslich, schwerer in Wasser, durch welches es theilweise zersetzt wird. Krystalle aus Ligroin von A. Arzruni gemessen. Durch conc. Salzsäure wird das Chlorid bei 100° glatt in Zinnchlorid und Benzol gespalten. Beim Erwärmen mit Wasser geht es in Zinnphenylhydroxylchlorid über, $Sn(C^6H^5)^2ClOH$. Amorphes, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Schmp. 187°. Durch conc. Salzsäure wird das Dichlorid $Sn(C^6H^5)^2Cl^2$ regenerirt. Zinnphenyloxyd, $Sn(C^6H^5)^2O$, entsteht aus dem Chlorid oder Hydroxylchlorid und wässerigen Alkalien. Weisses, nicht schmelzbares Pulver. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Hydroxylchlorid. Durch HCl und HBr wird es in Zinnphenylchlorid beziehw. in Zinnphenylbromid verwandelt, zerfällt aber mit HJ in Zinntetrachlorid und Benzol. Zinnphenylchlorobromid, $Sn(C^6H^5)^2ClBr$, aus geschmolzenem Zinnphenylhydroxylchlorid durch Ueberleiten trockner HBr erhalten, bildet bei 39° schmelzende Pinakoïde mit rhombischer Basis. In seinen Eigenschaften und chemischem Verhalten ganz ähnlich dem Zinnphenylchlorid. Zinnphenylchlorojodid, $Sn(C^6H^5)^2ClJ$, aus Zinnphenylhydroxylchlorid oder Zinnphenylchlorid und HJ dargestellt, krystallisirt aus Aether in monosymmetrischen Prismen (gemessen von P. Friedländer). Schmelzp. 69°. Zinnphenylbromid, $Sn(C^6H^5)^2Br^2$, aus Zinnphenyloxyd und HBr, ist isomorph mit dem Chlorobromid. Schmp. 38°. Zinnphenyldiäthyloxyd, $Sn(C^6H^5)^2(OC^2H^5)^2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Würfeln oder Prismen. Schmp. 124°. Durch Wasser zersetzlich, unter Ab-

---

1) Berl. Ber. 11, 1588.
2) Ann. Ch. 194, 148.
3) Ann. Ch. Ph. 154, 126.
4) Ann. Ch. Ph. 173, 151.
5) Berl. Ber. 8, 922.
6) Ann. Ch. 194, 145.

Digitized by Google

scheidung von $Sn(C^6H^5)^2O$. Zinntriphenylchlorid, $Sn(C^6H^5)^3Cl$, entsteht bei der Einwirkung feuchten Natriumamalgams oder trocknen Ammoniakgases auf Zinnphenylchlorid. Bei 106° schmelzende Krystalle. Aus der alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinntriphenyloxydhydrat, $Sn(C^6H^5)^3OH + 1\frac{1}{2}H^2O$, Schmp. 117—118°. Leicht löslich in heissem Wasser.

Phenole und Chinon.

Von Paul Degener [1]) liegt eine Reihe quantitativer Versuche vor über **die Phenolbildung aus Benzolsulfosäure** und schmelzendem Alkali. Es ergab sich das praktisch wichtigste Resultat, dass die intensivste Phenolbildung bei ausschliesslicher Anwendung von Kali erfolgt, und dass dabei die Menge des Phenols proportional der Temperatur und der Quantität des Alkali wächst.

Auf die Umwandlung des Phenols in Tribromphenol hat Paul Degener [2]) eine titrimetrische **Bestimmungsmethode des Phenols** gegründet.

Dieselbe Methode ist von W. F. Koppeschaar [3]) empfohlen worden. Zur Bromirung kann man entweder Bromwasser oder besser aus einer Mischung von 5 Mol. Natriumbromid und 1 Mol. Natriumbromat durch Salzsäure in Freiheit gesetztes Brom verwenden. Auf die Details des Verfahrens muss verwiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Phenols verwandelt Nietsch [4]) dieses in Phenolsulfosäure, sättigt mit Barium- oder Bleicarbonat und fällt nach dem Filtriren das in Lösung gegangene Barium resp. Blei mit Schwefelsäure.

Nach den Angaben Fritsche's [5]) soll Blausäure und Ammoniak entstehen, wenn eine wässerige Phenollösung mit Salpetersäure behandelt wird. Dieser Behauptung widerspricht Goldstein [6]).

Menschutkin [7]) hat über die Aetherification von Phenolen Versuche gemacht und findet das Verhalten der Phenole ähnlich demjenigen der tertiären Alkohole.

Einige Bemerkungen über die **Carbolsäurereaction auf Salpetersäure** macht David Lindo [8]). Derselbe findet, dass die tief magentafarbige Flüssigkeit durch Wasser gebleicht, durch Alkalien grün gefärbt wird; durch Verdünnen dieser grünen Lösung wird die Farbe nicht zerstört.

---

1) J. pr. Ch. 17, 394.
2) J. pr. Ch. 17, 390.
3) Monit. scient. 8, 412.
4) Arch. Pharm. [3], 13, 469.
5) Bull. de l'académie des sciences de St. Petersbourg 8, 215.
6) Berl. Ber. 11, 1943.
7) Ber. Berl. 11, 679.
8) Ch. News. 37, 3.

Digitized by Google

Ueber Phenolausscheidung bei Krankheiten und nach Tyrosingebrauch: L. Brieger [1]).

Nach E. Tauber [2]) wird Phenol, wie Salkowski [3]) schon vermuthete, im thierischen Organismus zum Theil in Oxalsäure und Kohlensäure übergeführt.

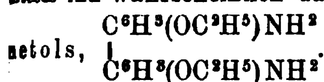
Aus Monobrom-o-nitroanisol (gelbliche Säulen, Schmp. 88°) entsteht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Brom-o-anisidin, $C^6H^3 \cdot OCH^3 \cdot NH^2 \cdot Br$($OCH^3$ = 1; 2, 4 oder 6); krystallisirt aus Aether, Alkohol, am besten aus Benzol in compacten Prismen, welche bei 97—98° schmelzen. Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat bilden nadelförmige, in Alkohol leicht lösliche Krystalle. Dibrom-o-nitroanisol (Schmp. 76,7°) wird von Zinn und Salzsäure zu salzsaurem **Dibrom-o-anisidin**, ($C^6H^2 \cdot OCH^3 \cdot NH^2 \cdot Br^2$) HCl ($OCH^3$ = 1; 2, 4, 6), reducirt, welches aus salzsäure-haltigem Wasser oder Alkohol in Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Das freie Anisidin ist ein selbst bei niederer Temperatur nicht erstarrendes Oel. Sulfat und Oxalat schmelzen unter Zersetzung, ersteres bei 177°, letzteres bei 147—148°. Auch aus Dibrom-p-nitroanisol lässt sich das zugehörige Anisidin darstellen. (W. Staedel und G. Damm [4]).)

p-Azophenetol, $C^6H^4(OC^2H^5)N{=}N\text{–}C^6H^4(OC^2H^5)$, welches E. Hepp [5]) früher schon beschrieb, erhält man nach R. Schmitt und R. Möhlau [6]) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von p-Nitrophenetol. **o-Azophenetol** bildet sich neben **o-Azoxyphenetol,** wenn in eine Lösung von 1 Thl. o-Nitrophenetol und 7 Th. Alkohol so lange Natriumamalgam eingetragen wird, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglas krystallinisch erstarrt. Beide können, nachdem sie mit Wasser gefällt worden sind, durch conc. Salzsäure getrennt werden. Das o-Azophenetol, in Salzsäure mit tiefrother Farbe löslich, krystallisirt aus Alkohol in langen, granatrothen Prismen. Schmilzt bei 131°, siedet unter partieller Zersetzung gegen 240°. o-Azoxyphenetol, $C^6H^4(OC^2H^5)\underset{\diagdown O \diagup}{N\text{–}N}\text{–}C^6H^4(OC^2H^5)$, farblose, rhombische Tafeln. Schmp. 102°. Schwefelwasserstoff reducirt das in alkoholischem Ammoniak gelöste o-Azophenetol zu o-Hydrazophenetol. Farblose, in Wasser unlösliche Nadeln. Schmp. 89°. Seine Lösungen oxydiren sich an der Luft rasch wieder zu o-Azophenetol. Es löst sich unter Erwärmen in conc. Salzsäure, aber die

1) Z. phys. Ch. 2, 241.
2) Z. phys. Ch. 2, 366.
3) Pflüger's Arch. V.
4) Berl. Ber. 11, 1749.
5) Berl. Ber. 10, 1652; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 311.
6) J. pr. Ch. 18, 198.

Digitized by Google

Lösung erstarrt rasch wieder zu einem Krystallbrei feiner Nadeln. Dieses ind wahrscheinlich das salzsaure Salz des o-Diamidodiphenetols,



$$\begin{array}{l} C^6H^3(OC^2H^5)NH^2 \\ | \\ C^6H^3(OC^2H^5)NH^2 \end{array}$$.

Fr. Landolph[1]) studirte das **Verhalten des Anetols gegen Fluorbor.** Bei gewöhnlicher Temperatur wird dieses sofort zu einem gelben Harze polymerisirt, bei Siedetemperatur verläuft die Reaction in anderer Weise. Folgende Körper konnten aus dem Reactionsprodukt durch fractionirte Destillation isolirt werden: 1) Anisol, C^7H^8O (Siedep. 153—156°); 2) ein Körper von der Zusammensetzung $C^{11}H^{16}O$, von durchdringendem Camphergeruch. Siedet bei 225—226°, erstarrt bei —35° noch nicht.

m-Chlorphenol, $C^6H^4 \cdot OH \cdot Cl$, welches nach den Angaben F. Beilstein's und A. Kurbatow's[2]) eine bei 214° siedende Flüssigkeit bildet, ist nach der Untersuchung E. Uhlemann's[3]) ein in weissen Nadeln krystallisirender, bei 28,5° schmelzender Körper, dessen Siedep. bei 211—212° gefunden wurde. Verfasser gibt eine genaue Vorschrift zur Darstellung desselben aus m-Chloranilin. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) verwandelt das m-Chlorphenol in Nitrochlorphenol, $C^6H^3 \cdot OH \cdot Cl \cdot NO^2$ (OH=1; 3, 6), welches von Aug. Laubenheimer[4]) bereits durch Kochen von Dinitrochlorbenzol mit Natronlauge dargestellt wurde.

Perchlorphenolchlorid, $C^6 \cdot Cl^5 \cdot OH \cdot Cl^2$, stellte F. Beilstein[5]) dar, indem er Chlor in eine Lösung von 1 Th. m-Chloracetanilid in 4 Th. 90procent. Essigsäure einleitete, mit Wasser fällte und dem Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit 50procent. Essigsäure die gechlorten Acetanilide entzog. Aus dem Rückstande wurde mit Schwefelkohlenstoff das neue Chlorid herausgelöst und nachher aus Ligroin umkrystallisirt. Grosse, dicke, farblose Säulen. Aeusserst leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr schwer in 50procent. Essigsäure. Schmp. 78,5—80°. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol (230°) verliert das Chlorid 2 At. Chlor, es entsteht bei 183—184° schmelzendes Pentachlorphenol.

Aus Dinitrobrombenzol, $C^6H^3 \cdot Br \cdot NO^2$ (Br = 1; 3, 4), erhielt H. Ludwig, wie Aug. Laubenheimer[6]) mittheilt, **zwei Nitrobromphenole.** Er kochte Dinitrobrombenzol mit Natronlauge (spec. Gew. 1,135), destillirte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure

---

1) Compt. rend. **86**, 601.
2) Ann. Ch. **176**, 45.
3) Berl. Ber. **11**, 1161.
4) Berl. Ber. **9**, 768; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 253. Man vergl. auch Berl. Ber. **11**, 1159.
5) Berl. Ber. **11**, 2182.
6) Berl. Ber. **11**, 1159.

Digitized by Google

ab und trennte das mit den Wasserdämpfen übergegangene Gemenge der beiden Nitrobromphenole durch fractionirtes Krystallisiren aus Ligroin. Zuerst scheidet sich das bei 88° schmelzende Nitrobromphenol, $C^6H^3 \cdot OH \cdot NO^2 \cdot Br$ (OH = 1; 2, 4), in Blättchen aus, dann gelbe Prismen des bei 44° schmelzenden $C^6H^3 \cdot OH \cdot NO^2 \cdot Br$ (OH = 1; 2, 5). Letzteres ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Natriumsalz, in Wasser leicht lösliche, scharlachrothe Nädelchen. Bariumsalz, $[C^6H^3 \cdot Br \cdot NO^2 \cdot O]^2Ba + H^2O$, dunkelrothe Nädelchen, in Wasser schwer löslich. Calciumsalz, $[C^6H^3 \cdot Br \cdot NO^2 \cdot O]^2Ca + 2H^2O$, orangegelbe Nädelchen. Silbersalz, dunkelrother Niederschlag.

Nach P. Townsend Austen[1]) resultirt **β-Dinitro-p-bromphenol** bei Einwirkung einer conc. alkoholischen Kalilösung auf β-Dinitrodibrombenzol. Die Masse wird scharlachroth und zersetzt sich leicht beim Erwärmen unter Bildung einer Azoverbindung. Ausbeute sehr gering. Bessere Resultate erhält man durch Vermischen salpetrigsauren Kaliums mit dem Bromnitrobenzol und Erhitzen der Lösung. Rothe Nadeln der β-Phenolverbindung scheiden sich aus, identisch mit dem von Körner durch Nitration von Bromphenol erhaltenen Produkt. Schmp. 71°, sublimirt ohne Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heisser verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, sehr leicht in heissem Alkohol und in Eisessig, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff. Silberverbindung, glänzende, rothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, welche beim raschen Erhitzen explodiren. Kaliumverbindung: lange rothe Nadeln, welche grün reflectiren, in Wasser wenig löslich. Bariumverbindung: saffrangelbe Nadeln. Ammoniumverbindung: rothe, seideglänzende Nadeln, sublimirt bei 140°. Kupferverbindung: kurze, braune, glänzende Nadeln. P. T. A. fand, dass α-Dinitro-p-dibrombenzol durch Kaliumnitrit nicht angegriffen wird und dass daher das Verhalten der β-Verbindung Mittel an die Hand gibt, dieselben leicht von einander zu trennen.

Zur Darstellung reinen **Dibromnitrophenols** aus o-Nitrophenol eignet sich besonders gut eine alkalische Lösung des letzteren. Dieselbe wird so lange mit Bromwasser versetzt, als dadurch ein Niederschlag (Dibromnitrophenol, Schmp. 117—117,5°) entsteht. (Goldstein)[2]).

Die relative **Ausbeute an o- und p-Nitrophenol** ist nach Goldstein[3]) von der Temperatur abhängig, auf welche das Gemisch

1) Sill. amer. J. **16**, **46**.
2) Berl. Ber. **11**, **1944**.
3) Berl. Ber. **11**, **1943**.

Digitized by Google

von Phenol und Salpetersäure erwärmt wird. Niedrige Temperatur begünstigt die Entstehung von p-, hohe diejenige von o-Nitrophenol.

Zur **Darstellung des m-Nitrophenols**, welches Fittig und Bantlin [1]) früher aus m-Nitranilin erhielten, gibt A. Bantlin [2]) eine Vorschrift, welche ihm 70 pCt. der theoretischen Ausbeute lieferte. m-Nitrophenol krystallisirt aus Aether in dicken, schwefelgelben Krystallen, aus Schwefelkohlenstoff federartig und aus kalter wässeriger Lösung in langen Nadeln. Schmp. 96°, Siedep. 194° bei 70 Mm. Druck. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Alkohol und Aether lösen es leicht, kaltes Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer. Rauchende Salpetersäure verwandelt es bei längerem Kochen in Styphninsäure, $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$. Kaliumsalz, mit 2 Mol. H^2O: orangefarbige, platte Nadeln. Silbersalz: braunrother Niederschlag. m-Nitroanisol, $C^6H^4 \cdot NO^2 \cdot OCH^3$, farblose, platte Nadeln. Schmp. 38°, Siedep. 254°. m-Nitrophenetol, $C^6H^4 \cdot NO^2 \cdot OC^2H^5$, gleicht dem Anisol sehr. Schmp. 34°, Sdp. 264° (unter geringer Zersetzung). Zinn und Salzsäure reduciren das m-Nitrophenol zu m-Amidophenol, dessen wässerige Lösung sich rasch zersetzt. Salzsaures Salz: harte, farblose, in Wasser leicht lösliche Körner.

Schwefelsaures Salz gibt beim Kochen mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure Resorcin. Wird m-Nitrophenol mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. erwärmt, so entstehen drei isomere **Dinitrophenole**, welche durch die Bariumsalze von einander getrennt werden können. Zwei derselben, γ- und δ-Dinitrophenol (Schmp. 134°, nicht 141°), hat A. Bantlin [3]) schon früher beschrieben. Das ε-Dinitrophenol krystallisirt aus Alkohol, besser aus Wasser in gelben Nädelchen. Schmp. 144°. Auf die Beschreibung seiner Salze sei verwiesen. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf m-Nitroanisol, wie auch durch Erwärmen der Kaliumsalze der drei isomeren Dinitrophenole mit alkoholischem Jodmethyl erhält man die zugehörigen Dinitroanisole. γ-Dinitroanisol: aus Alkohol in flachen, hellgelben Nadeln. Schmp. 96°, Siedep. über 360°. δ-Dinitroanisol: goldgelbe Nadeln, Schmp. 70°. ε-Dinitroanisol: aus Alkohol in farblosen, dicken Tafeln. Schmp. 118°. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure entsteht aus allen drei Dinitrophenolen Styphninsäure. Aus γ-Dinitroanisol erhält man m-Dinitrobenzol, wenn es mit alkoholischem Ammoniak erhitzt und darauf

1) Berl. Ber. 7, 179; Jahresb. f. r. Ch. 1874, 332.
2) Berl. Ber. 11, 2099.
3) Berl. Ber. 8, 21; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 264.

Digitized by Google

mit salpetrigsaurem Alkohol behandelt wird. δ-Dinitroanisol gibt bei demselben Process erst Nitroanisidin (Schmp. 129°) und dann p-Nitroanisol (Schmp. 52°), während ε-Dinitroanisol ε-Nitroanisidin (Schmp. 76°) und weiterhin m-Nitroanisol liefert.

Zur Darstellung des pikrinsauren Ammoniaks gibt E. Dollfuss[1]) eine Vorschrift.

Guyot[2]) hat einige neue Verbindungen der Pikraminsäure dargestellt.

Pikramid bildet beim langsamen Verdunsten seiner Benzollösung eine der Benzol-Pikrinsäure analoge Verbindung: $C^6H^2(NO^2)^3NH^2 \cdot C^6H^6$. Hellgelbe, durchsichtige Prismen, die an der Luft rasch verwittern. Pikramid-Toluol, $C^6H^2(NO^2)^3NH^2 \cdot C^7H^8$, bräunliche, durchscheinende Nadeln. Verbindung von Pikrylchlorid und Benzol: blassgelbe, durchsichtige Säulen, an der Luft nicht beständig. Mit Anilin vereinigt sich das Pikramid in warm concentrirter alkoholischer Lösung zu schwarzen, glänzenden Prismen oder langen Nadeln mit dunkelpurpurnem Reflex, welche erst bei 100° ihr Anilin (1 Mol.) verlieren. Pikramid-p-Toluidin, glänzende, schwarze Nadeln mit bräunlichem Reflex. Pikramid-Dimethylanilin, schwarze Nadeln mit stahlblauem Reflex. Dipikrylamin (Schmp. 234°) verbindet sich mit 2 Mol. Naphtalin: gelbe, durchsichtige Prismen. (K. H. Mertens[3]).)

Zur Darstellung von **Amidophenol** empfiehlt H. N. Morse[4]) Nitrophenol mit Zinn und Eisessig zu behandeln. Man erhält direkt das Acetylderivat des Amidophenols, so aus p-Nitrophenol das p-Acetylamidophenol: weisse Prismen, Schmp. 179°. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in heissem Wasser und in Alkohol.

Oxyphenylsulfoharnstoff, $CS\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH_C^6H^4_OH\end{matrix}\right.$, dargestellt durch gelindes Erwärmen der conc. wässerigen Lösung von salzsaurem o-Amidophenol und Schwefelcyankalium, bildet weisse Krystalle, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, sich leicht in Alkohol und besonders in Aether sowie auch in Alkalien lösen. Schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Salzsaures Salz, feine Nadeln. Platindoppelsalz, $\left[CS\left\langle\begin{matrix}NH^2 \cdot HCl\\NH_C^6H^4_OH\end{matrix}\right.\right]_2 + 2PtCl^4$, gelber Niederschlag. Die kochende alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs wird durch gefälltes Quecksilberoxyd entschwefelt,

1) Dingl. pol. J. **229**, 198.
2) Arch. Pharm. [3], **18**, 377.
3) Berl. Ber. **11**, 843.
4) Berl. Ber. **11**, 232.

Digitized by Google

es entsteht Phenylenharnstoff, $C^7H^6N^2O$. Weisse Tafeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leichter löslich sind als der Sulfoharnstoff, sich in Natronlauge indess nicht lösen. Gibt ein gelbes Platinsalz. (J. Bendix[1]).)

P. Weselsky und R. Benedikt[2]) haben in der Einwirkung schmelzenden Kalis auf Mononitrophenole eine **Darstellungsmethode der Azophenole** aufgefunden, die von allgemeiner Anwendbarkeit ist. So wurde aus o-Nitrophenol das o-Azophenol erhalten: goldglänzende Blättchen, welche sich in Kalilauge mit rothgelber Farbe lösen. Schmp. 171°.

Nach R. Hirsch[3]) ist das Dichlorazophenol von Schmitt und Bennewitz[4]) ein gechlortes Chinonimid: $C^6H^3 \cdot Cl\left\langle{O \atop NH}\right\rangle$. Es vereinigt sich nämlich mit conc. Salzsäure zu Dichloramidophenol: $C^6H^3 \cdot Cl\left\langle{O \atop NH}\right\rangle + HCl = C^6H^2 \cdot Cl^2\left\langle{OH \atop NH^2}\right.$, gerade wie Chinon mit Salzsäure Monochlorhydrochinon bildet. Dichloramidophenol, farblose, sternförmige Krystalle, welche sich bei 140° zersetzen. Das Sulfat gibt mit salpetriger Säure und Alkohol Dichlorphenol (lange Nadeln, Schmp. 54—55°).

R. Schmitt und O. Mittenzwey[5]) fanden, dass bei der Einwirkung von Aethylmercaptan aus Diazosalicylsäure sowohl wie auch aus salzsaurem p-Diazophenol zwei Stickstoffatome eliminirt und durch zwei Wasserstoffatome ersetzt werden. Diese entstammen jedesmal zwei Molekülen Mercaptan, welches dabei in Aethylbisulfid übergeht.

Ueber den Ort der Bildung der **Phenolschwefelsäure** im Thierkörper: A. Christiani und E. Baumann[6]).

E. Baumann[7]) gibt eine Vorschrift zur Darstellung des phenolschwefelsauren Kaliums, $C^6H^5_O_SO^2OK$, welches, wie bekannt[8]), aus Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kalium entsteht. Ausbeute 25—30 pCt. des angewendeten Phenols. Das Salz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen, die sich fettig anfühlen, aus warmem Weingeist in wasserhellen, rhombischen Tafeln. Beim Erwärmen mit einer verdünnten Mineralsäure, wie auch beim Aufbewahren an feuchter Luft zersetzt sich das Salz nach der Gleichung: $C^6H^5SO^4K + H^2O = C^6H^5OH + KHSO^4$, hingegen ist es beständig gegen Alkalien, selbst gegen concentrirte,

1) Berl. Ber. **11**, 2262.
2) Berl. Ber. **11**, 398.
3) Berl. Ber. **11**, 1980.
4) J. pr. Ch. **8**, 1; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 239.
5) J. pr. Ch. **18**, 192.
6) Z. phys. Ch. **2**, 350.
7) Berl. Ber. **11**, 1907.
8) Berl. Ber. **9**, 1715; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 250.

Digitized by Google

heisse Lösungen derselben. Erhitzt man es bei Abschluss aller Feuch-
tigkeit im geschlossenen Rohr auf 150—160°, so verwandelt es sich in das isomere p-phenolsulfosaure Kalium, $C^6H^4 \cdot OH \cdot SO^3$K. Das Natriumsalz der Phenolschwefelsäure ist leicht zersetzlich, zeigt aber sonst, beim Erhitzen und gegen Wasser ein dem Kalium- salz ähnliches Verhalten.

Eine neue **Phenoldisulfosäure** entsteht beim Erhitzen von ben- zoltrisulfosaurem Calcium mit Aetzkali (Temp. 150°). Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali (Temp. 240°) Dioxybenzolsulfo- säure. (C. Senhofer[1])).

Monobromphenoldisulfosaures Kalium ensteht bei der Ein- wirkung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. phenoldisulfosaurem Kalium neben dem von Senhofer[2]) bereits aus o-Phenolsulfo- säure dargestellten Kaliumsalz der Dibromphenolsulfo- säure. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefrubinrothe Färbung. Die freie Säure scheidet sich aus Wasser als dunkelgefärbte, krystalli- sche Masse ab. An der Luft ist sie zerfliesslich, in Alkohol leicht löslich, aber schwer löslich in Aether; verhält sich gegen Eisenchlorid wie das Kaliumsalz. Schon bei 100° giebt sie Schwefelsäure ab. Ausser dem Kaliumsalz (rhombische Tafeln, wasserfrei) wurde das Bariumsalz, $C^6H^3BrS^2O^7Ba + 2H^2O$; mikroskopische Tafeln, das Bleisalz und das Silbersalz dargestellt. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich. — Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom erhält man aus phenoldisulfosaurem Kalium Tribromphenol. (H. v. Schmidt[3])).

L. Barth und Schreder[4]) haben das vor mehreren Jahren von ihnen dargestellte Roh-Diphenol in zwei Isomere α- und β-**Diphenol** zerlegt. Aus dem in vorwiegender Menge entstehenden α-Diphenol haben sie eine Disulfosäure dargestellt und aus beiden Phenolen je einen Methyläther.

Nach Goldstein[6]) erhält man aus o-Nitrophenol durch Oxydation Dinitrodiphenol,

$$\begin{array}{l} C^6H^3(NO^2)OH \\ | \\ C^6H^3(NO^2)OH \end{array}.$$

W. Fischli[7]) erinnert daran, dass die heute geltende relative Stellung der Hydroxylgruppen im **Brenzcatechin** und **Resorcin** fast allein[8]) auf Reactionen gestützt ist, welche mit schmelzendem Kali

---

1) Wien. Anz. 1878, 166.
2) Wien. Ber. Bd. 62, Jahrg. 1870.
3) Berl. Ber. 11, 852; Wien. Ber. II, 77, 165.
4) Wien. Anz. 1878, 79.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 295.
6) Berl. Ber. 11, 1848.
7) Berl. Ber. 11, 1461.
8) Ausgenommen die Angabe Körner's, dass o-Amidoanisol in Guajacol verwandelt werden könne. Gaz. ch. it. 1874, 428.

Digitized by Google

vorgenommen werden, und daher bis zu einem gewissen Grade hypothetisch bleibt. Verfasser gelang es nun, Guajacol, $C^6H^4(OCH^3)(OH)$, in Chloranisol, $C^6H^4(OCH^3)Cl$, und dieses in Nitrochloranisol überzuführen, welches sich mit dem aus o-Chloranisol gewonnenen Nitro-o-chloranisol identisch erwies. Letzteres bildet farblose, atlasglänzende Spiesse, oder aus Aether krystallisirt, zu Drusen vereinigte Prismen; Schmp. 93—94°. In Alkohol, selbst in heissem, schwer löslich. Hierdurch ist die Orthostellung des Guajacols und also auch des Brenzcatechins mit Sicherheit erwiesen; es bleibt, da die Parastellung des Hydrochinons nicht zweifelhaft ist, für das Resorcin die Metastellung.

Nach der von E. Baumann [1]) aufgefundenen Reaction lassen sich die **Mono- und Diätherschwefelsaure Salze der Dioxybenzole** darstellen. Resorcinmonätherschwefelsaures Kalium, $C^6H^4 \cdot OH \cdot SO^4K$, krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen farblosen Tafeln, aus Wasser in Zwillingen des asymmetrischen Systems. Färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid violett. Zerfällt mit Wasser in Resorcin und Schwefelsäure. Resorcindiätherschwefelsaures Kalium, $C^6H^4(SO^4K)^2$, farblose, in Alkohol wenig lösliche Nadeln, welche sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid nicht färben. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Resorcin und Schwefelsäure, beim Erhitzen auf 160° wird es in resorcinsulfosaures Kalium umgewandelt. Bariumsalz, $C^6H^4(SO^4)^2Ba$, weisse Nadeln. — Brenzcatechinmonätherschwefelsaures Kalium krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Brenzcatechindiätherschwefelsaures Kalium, weisses, in Alkohol unlösliches Krystallpulver; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Kaliumsalz der Monätherschwefelsauren Verbindung des Hydrochinons, rhombische Tafeln; ein Hydrochinondiätherschwefelsaures Salz konnte nicht erhalten werden. (E. Baumann [2]).)

C. Preusse [3]) weist nach, dass alle bisherigen Angaben über das Vorkommen von Brenzcatechin in Pflanzen irrthümlich sind. Im Thierkörper entsteht dasselbe durch Spaltung der Protocatechusäure.

Dibromdimethylbrenzcatechin, $C^6H^2Br^2(OCH^3)^2$, entsteht bei der Einwirkung von mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Veratrinsäure ($C^6H^3(OCH^3)^2CO^2H$). Glänzende, harte Prismen. Schmp.

1) Berl. Ber. **9**, 1715; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 250.
2) Berl. Ber. **11**, 1911.
3) Z. phys. Ch. **2**, 324, 329.

Digitized by Google

83—84°. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. K. N. Matsmoso [1]).)

Mononitrobrenzcatechin, $C^6H^3NO^2(OH)^2$, erhielt R. Benedikt [2]), indem er 1 Th. Brenzcatechin und 5 Th. käufliches Kaliumnitrit in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure behandelte. Krystallisirt aus Benzol in kleinen, wolligen Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwer löslich. Schmp. 157°. Färbt sich mit Kalilauge purpurroth. Barytsalz: $C^6H^3 \cdot NO^2 \cdot O^2Ba + 3H^2O$, dunkelrothe, metallglänzende Blättchen. — Monamidobrenzcatechin wird nach der Ausscheidung aus seiner wässerigen Salzlösung an der Luft sofort oxydirt; das salzsaure Salz bildet lange dunkelgefärbte Nadeln.

Von Bindschedler und Busch [3]) liegt eine Mittheilung über die Fortschritte der Resorcin-Fabrikation vor.

Zur Darstellung von **Chlor-, Brom-** und **Nitroderivaten des Dimethylresorcins** verfuhr M. Hönig [4]) in ganz ähnlicher Weise, wie J. Habermann [5]) mit dem Dimethylhydrochinon (m. vgl. dieses). Monochlordimethylresorcin, $C^6H^3Cl(OCH^3)^2$, aus heissem Alkohol in nadelförmigen Krystallen, die in Eisessig fast unlöslich sind, sich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen. Schmp. 118°. Dichlordimethylresorcin, gelbliche, ölige Flüssigkeit, nicht unzersetzt destillirbar. In Alkohol, besonders aber in Aether und Eisessig löslich. Dibromdimethylresorcin, wasserhelle, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, welche sich in Alkohol und Eisessig schwer, leicht in Aether lösen. Schmp. 137—138°. Mononitrodimethylresorcin konnte nicht erhalten werden. Dinitrodimethylresorcin, aus heissem Weingeist in schwach rothbraunen Kryställchen, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 67° schmelzen. Trinitrodimethylresorcin, $C^6H(NO^2)^3(OCH^3)^2$, krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Blättchen, welche auch in Aether löslich sind. Schmp. 123—124°.

L. Barth und H. Weidel [6]) haben die Untersuchung des dichroistischen Harzes $C^{12}H^{10}O^3$, welches L. B. [7]) im Jahre 1876 durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf Resorcin erhielt, fortgesetzt und halten dasselbe jetzt für **Resorcinäther,** $C^6H^4 \cdot OH \cdot O \cdot C^6H^4 \cdot OH$. Schmelzendes Kali regenerirt daraus Resorcin. Diacetylderivat, $C^{12}H^8(C^2H^3O)^2O^3$, dunkelbraunrother Niederschlag. Bromderivat,

1) Berl. Ber. **11**, 137.
2) Berl. Ber. **11**, 362; J. pr. Ch. **18**, 455; Wien. Ber. II, **76**, 812.
3) Monit. scient. **8**, 1169.
4) Berl. Ber. **11**, 1039; Wien. Ber. II, **76**, 443.
5) Berl. Ber. **11**, 1034.
6) Wien. Ber. II, **76**, 333.
7) Berl. Ber. **9**, 308; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 255.

Digitized by Google

$C^{12}H^{6}Br^{4}O^{3}$, braunrothes Pulver. Neben dem Resorcinäther $C^{12}H^{10}O^{3}$ bildet sich die Verbindung $C^{24}H^{18}O^{5}$, gleichfalls ein Anhydrid des Resorcins: ziegelrothes amorphes Pulver, leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, in wässerigen Alkalien mit bräunlichgelber Farbe und blauer Fluorescenz, auch in Wasser etwas löslich. Diacetylverbindung, $C^{24}H^{16}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{5}$, zimmtbraunes Pulver. Bromverbindung, $C^{24}H^{12}Br^{6}O^{5}$, ziegelrothes Pulver.

Monochlorresorcin, $C^{6}H^{3}Cl(OH)^{2}$, stellte G. Reinhard [1]) dar, indem er zu einer abgewogenen, in dem 3—4-fachen Gewichte alkoholischen Aethers gelösten Menge Resorcin eine äquivalente Menge Sulfurylchlorid ($SO^{2}Cl^{2}$) zufliessen liess, nachher den Aether verdunstete und das rückständige Monochlorresorcin überdestillirte. Dieses ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; es schmilzt bei 89°, sublimirt indess zum Theil schon bei 75° in feinen weissen Nadeln. Siedep. 255—256°. Dibenzoylverbindung, mikroskopische Nadeln, Schmp. 98°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. In wässeriger, 80° warmer Lösung mit Brom behandelt liefert das Monochlorresorcin Monochlordibromresorcin, $C^{6}HBr^{2}Cl(OH)^{2}$. Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 105° schmelzen; leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. **Dichlorresorcin**, $C^{6}H^{2}Cl^{2}(OH)^{2}$, aus 2 Mol. Sulfurylchlorid und Resorcin, krystallisirt am besten aus Wasser in wasserhellen, grossen, rhombischen Prismen, welche sich bald roth färben. Schmp. 77°, Siedep. 249°. Löslichkeit wie beim Monochlorresorcin. Monobromdichlorresorcin, $C^{6}HBrCl^{2}(OH)^{2}$, dem Dibrommonochlorresorcin sehr ähnlich. Dichlorresorcinsulfosäure, $C^{6}HCl^{2} \cdot SO^{2}H(OH)^{2}$, weisses Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Barytsalz, $[C^{6}H \cdot Cl^{2}(OH)^{2}SO^{3}]^{2}Ba$, in Wasser unlösliches, sandiges Pulver. Das Anhydrid dieser Säure $[C^{6}H \cdot Cl^{2}(OH)^{2}SO^{2}]^{2}O$, aus Sulfuryloxychlorid und Dichlorresorcin: mikroskopische, rhombische Säulen, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Alkalicarbonat wird es sofort unter Wasseraufnahme in zwei Mol. dichlorresorcinsulfosaures Alkali gespalten. Bei längerem Erwärmen von Dichlorresorcin und Sulfurylchlorid, wie auch beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Resorcinlösung entsteht **Trichlorresorcin**, $C^{6}H \cdot Cl^{3}(OH)^{2}$. Schmp. 73°. Im Aussehen und bezüglich der Löslichkeit dem Monochlordibromresorcin ähnlich. Dibenzoylverbindung, aus Alkohol in mikroskopischen, weissen Prismen. Schmp. 133°.

---

1) J. pr. Ch. 17, 321.

Digitized by Google

Bekanntlich halten Liebermann und Dittler[1]) die von Stenhouse[2]) als **Pentachlor-** und **Pentabromsubstitute des Resorcins** bezeichneten Substanzen für additionelle Verbindungen von 1 Mol. Halogen und 1 Mol. halogensubstituirten Resochinons. Dieser Auffassung leiht H. Claasen[3]) eine neue Stütze, indem er nachweist, dass sich bei den in Rede stehenden Verbindungen stets zwei (addirte) Atome Halogen von den drei übrigen (substituirenden) verschieden verhalten. Die bei dem Pentabromresorcin angestellten Spaltungsversuche lieferten immer Tribromresorcin, $C^6H \cdot Br^3(OH)^2$; nur conc. Schwefelsäure gab wenig Tribromresorcin und vorwiegend Tetrabromresorcin, $C^6Br^4(OH)^2$, (kleine Nadeln, Schmp. 163°; Acetylderivat schmilzt bei 169°). Indess ist ohne Zweifel dieses aus jenem durch secundäre Wirkung des Broms entstanden. Pentachlorresorcin gab mit saurem schwefligsaurem Kali in analoger Weise Trichlorresorcin, $C^6HCl^3(OH)^2$ (weisse Nadeln, Schmp. 69°). Tribrommonoacetylresorcin, $C^6HBr^3(OH)(OC^2H^3O)$, durchsichtige Krystalle, Schmp. 114°; gibt mit Essigsäureanhydrid Tribromdiacetylresorcin, welches bei 118° schmelzende weisse Nadeln bildet. — Trijodresorcin, aus Resorcin und Jod, $C^6H \cdot J^3(OH)^2$, bräunliche Nadeln. Schmp. 154°.

R. Benedikt's[4]) Versuche mit Pentabromresorcin stehen mit denjenigen Claasen's im Einklange. Mit Anilin wie auch mit Phenol gibt das Pentabromresorcin Tribromresorcin neben Tribromanilin bezw. Tribromphenol ($3C^6Br^5H^2O^2 + 2C^6H^5NH^2 = 3C^6Br^3H^3O^2 + 2C^6H^2Br^3NH^2$). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird es in Tribromresorcin (Schmp. 111°) und dann in Resorcin verwandelt. Tribromresochinon gibt mit Zinn und Salzsäure Tetrabromdiresorcin, $(OH)^2Br^2HC^6\text{—}C^6HBr^2(OH)^2$. Krystallisirt aus heissem Eisessig in rosenrothen, seideglänzenden Nadeln, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser unlöslich sind. Bräunt sich beim Erhitzen über 230° und zersetzt sich völlig bei 280°. Natriumamalgam reducirt die Verbindung, wie es scheint, zu Diresorcin.

Halogen- und Nitroderivate des Dimethylhydrochinons. Wird in die Eisessiglösung des Dimethylhydrochinons trocknes Chlor eingeleitet, so scheiden sich bald farblose Krystallnadeln von Dichlordimethylhydrochinon aus, welche bei 126° schmelzen, bei 113—116° aber schon erweichen und sublimiren. Löslich in Aether und Alkohol, in kaltem und heissem Wasser unlöslich. Bei fortgesetztem Einleiten von Chlor — bis zur Sättigung — gesteht die Lö-

1) Ann. Ch. Ph. **169**, 252; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 243.
2) Ann. Ch. Ph. **163**, 174.
3) Berl. Ber. **11**, 1438.
4) Berl. Ber. **11**, 1559 u. 2168.

Digitized by Google

sung zu einem Brei verfilzter, weisser oder gelblich-weisser Nadeln: Tetrachlordimethylhydrochinon, $C^6Cl^4(OCH^3)^2$. Schmp. 153—154°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Eisessig und Alkohol, weniger in Aether. In der Mutterlauge scheint sich etwas Trichlordimethylhydrochinon zu befinden (Schmp. 79°). Dibromdimethylhydrochinon entsteht leicht bei der Einwirkung von Brom auf eine nahe zum Sieden erhitzte Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig. Nadelförmige, farblose Krystalle. Schmp. 142°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, in Aether und Alkohol schwer löslich. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Dimethylhydrochinon in Mononitrodimethylhydrochinon, $C^6H^3(NO^2)(OCH^3)^2$: aus siedendem Weingeist in verfilzten, seideglänzenden, goldgelben Nadeln. Schmp. 70—71°. Dinitrodimethylhydrochinon entsteht bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des Dimethylhydrochinons. Mikroskopische Nädelchen von schwefelgelber Farbe, welche bei 169—170° schmelzen, bei 165° aber schon erweichen. Leicht löslich in Eisessig und siedendem Alkohol. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure nitrirt es zu Trinitrodimethylhydrochinon. Krystallisirt aus siedendem Weingeist in langen, gerippten, prismatischen Nadeln von isabellgelber Farbe, welche in Wasser und kaltem Weingeist fast unlöslich sind. Schmp. 100—101°. (J. Habermann[1]).)

Di- und Trinitrodiäthylhydrochinon entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Diäthylhydrochinon. Ersteres bildet citronengelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Blättchen vom Schmp. 172°, letzteres lange, blassstrohgelbe Nadeln, die bei 133° schmelzen. Mit alkoholischem Ammoniak auf 110—120° erhitzt verwandelt sich das Trinitrodiäthylhydrochinon in einen hochrothen Körper von der Zusammensetzung $C^8H^{10}N^4O^6$, dem, wie es scheint, die Constitution $C^6H(NO^2)^2(NH^2)^2OC^2H^5$ zukommt. Aus Eisessig in zinnoberrothen Blättchen mit bläulichem Reflex, welche gegen 245° schmelzen. Durch Kochen mit wässriger Kalilauge wird es in den Monoäthyläther des Dinitrotrioxybenzols, $C^6H(NO^2)^2(OH)^2OC^2H^5$, übergeführt: Goldgelbe, violettschimmernde Nadeln, welche sich in Wasser schwer, in Alkalien leicht lösen. Schmp. 143°. (R. Nietzki[2]).)

Dinitrohydrochinon, $C^6H^2(NO^2)^2(OH)^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$ (Schmp. 135—136°), zuerst von Strecker[3]) aus Dinitroarbutin dargestellt, entsteht nach R. Nietzki[4]) bei der Einwirkung kalter rauchender

1) Berl. Ber. **11**, 1034; Wien. Ber. II, **76**, 436.
2) Berl. Ber. **11**, 1448.
3) Ann. Ch. Ph. **118**, 293.
4) Berl. Ber. **11**, 469.

Digitized by Google

Salpetersäure auf Diacetylhydrochinon (Schmp. 120°). Bariumsalz, in Wasser sehr schwer lösliche, fast schwarze Nadeln.

Zur **Darstellung des Chinons** empfiehlt R. Nietzki[1]) eine Hydrochinonlösung in der Kälte mit überschüssigem Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu behandeln und darauf mit Aether auszuschütteln. So erhält man das Chinon in fast theoretischer Ausbeute, während es beim Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen — älteres Verfahren — in harzartige Condensationsprodukte und Hydrochinon zersetzt wird. Auch bezüglich der Darstellung des Hydrochinons aus Anilin, welche Verfasser früher[2]) bereits mittheilte, liegen neue Angaben vor.

Trioxychinon, $C^6H(OH)^3O^2$, entsteht neben Salmiak, wenn Amidodiimidoresorcin mit verdünnter Salzsäure auf etwa 170° erhitzt wird. Krystallinische, stark tingirende Substanz. (Th. Diehl und V. Merz[3]).)

A. W. Hofmann[4]) hat aus dem Buchenholztheeröl zwei neue Abkömmlinge der Pyrogallussäure isolirt, den **Dimethyläther der Pyrogallussäure**, $C^8H^{10}O^3$, und den **Dimethyläther der Propylpyrogallussäure**, $C^{11}H^{16}O^3$. Zur Reindarstellung der Verbindung $C^8H^{10}O^3$, welche auch bei der Einwirkung von 2 Mol. alkoholischem Jodmethyl und 2 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Pyrogallussäure entsteht, wurde die bei 250—270° siedende Fraction des Buchenholztheeröls mit Benzoylchlorid benzoylirt und aus dem so gewonnenen festen Produkt nach wiederholtem Umkrystallisiren durch Alkali das nun bei 250—265° siedende Oel regenerirt. Aus diesem schieden sich in der Winterkälte langsam Krystalle ab, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt Prismen bildeten. Schmp. 51—52°, Siedep. 253°. Gasvolumgew. 77,6, berechnet 77. Die Verbindung $C^8H^{10}O^3$ gibt mit Alkalien gut krystallisirende Salze; sie wird durch conc. Salzsäure bei 100° in ihre Componenten, Pyrogallussäure und Chlormethyl gespalten. Oxydationsmittel verwandeln sie in Cedriret (man vgl. dieses). Der Körper $C^{11}H^{16}O^3$, früher[5]) bereits aus dem Buchenholztheer dargestellt, gibt mit Benzoylchlorid das bei 91° schmelzende Benzoylderivat, $C^{11}H^{15}(C^7H^5O)O^3$, mit Essigsäureanhydrid die Acetverbindung $C^{11}H^{15}(C^2H^3O)O^3$ (Schmp. 87°), welche aus Alkohol in weissen Prismen krystallisirt und mit Brom das bei 101,5—102,5° schmelzende Bromderivat $C^{11}H^{13}Br^2(C^2H^3O)O^3$ bildet. Concentrirte Salzsäure spaltet den Dimethyläther wie auch seine Acetverbindung in Propylpyrogallussäure und Chlor-

1) Berl. Ber. **11**, 1102.
2) Berl. Ber. **10**, 1934 u. 2005; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 311.
3) Vorläuf. Mittheil., Berl. Ber. **11**, 1229.
4) Berl. Ber. **11**, 329.
5) Berl. Ber. **8**, 66; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 324.

Digitized by Google

methyl. Die Constitution des Chinons $C^8H^8O^4$ und des Hydrochinons $C^8H^{10}O^4$, welche früher [1]) schon aus der Verbindung $C^{11}H^{16}O^3$ erhalten wurden, ergibt sich jetzt aller Wahrscheinlichkeit nach als $C^6H^2(OCH^3)^2O^2$ beziehungsweise $C^6H^2(OCH^3)^2(OH)^2$. Beide vereinigen sich zu einer in rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung. Mit Eisessig lässt sich aus dem Hydrochinon eine bei 132—133° schmelzende, mit Essigsäureanhydrid eine Acetverb. vom Schmp. 128° darstellen. Benzoylverbindung, Schmp. 245°.

Zur **Darstellung der Aethyläther der Pyrogallussäure** bedient sich A. W. Hofmann [2]) des R. Benedikt'schen [3]) Verfahrens. Primärer, secundärer und tertiärer Aether entstehen nebeneinander. Zur Trennung derselben verdampft man die mit Salzsäure übersättigte alkoholische Lösung zur Trockne, schüttelt mit Aether aus und wäscht das nach Verdunstung des Aethers hinterbleibende Oel — zur Entfernung unveränderter Pyrogallussäure — mit einem gleichen Volum Wasser. Dann wird der primäre Aether in einer zur Sättigung nicht ganz ausreichenden Menge Alkali gelöst und von dem rückständigen Oel getrennt, dieses alsdann mit Alkali übersättigt und durch Ausschütteln mit Aether von dem Triäthyläther befreit. In der alkalischen Flüssigkeit bleibt die secundäre Verbindung verunreinigt mit einer kleinen Menge der primären. Pyrogallussäure-Monoäthyläther, $C^6H^3(OC^2H^5)(OH)^2$, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln von brennendem Geschmack und schwachem Buchenholztheergeruch. In kaltem Wasser mässig, leicht löslich in heissem Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft schnell tiefbraun. Mit Eisenoxydulsalzen gibt er eine blauviolette Färbung. Schmp. 95°. Oxydationsmittel färben ihn tiefroth. Pyrogallussäure-diäthyläther, $C^6H^3(OC^2H^5)^2OH$, bildet bei 79° schmelzende Krystalle. Aehnelt dem primären Aether in seinen Eigenschaften. Gut krystallisirendes Natriumsalz. Oxydationsmittel verwandeln ihn in Aethylcedriret. Pyrogallussäure-triäthyläther, $C^6H^3(OC^2H^5)^3$, weisse Nadeln. Schmp. 39°. Den beiden beschriebenen Aethern physikalisch sehr ähnlich. Liefert mit rauchender Salpetersäure mehrere gut krystallisirende Produkte.

Pyrogallolmonätherschwefelsaures Kalium, $C^6H^3(OH)^2SO^4K$, farblose, luftbeständige Nadeln; geben in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, welche durch Spuren Alkali blau, durch mehr Alkali rothviolett wird. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnter

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 324.
2) Berl. Ber. 11, 797.
3) Berl. Ber. 9, 125; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 256.

Digitized by Google

Salzsäure in Pyrogallol und Schwefelsäure. (E. Baumann[1]).)

Trinitrosophloroglucin, $C^6(NO)^3(OH)^3$, erhält man nach R. Benedikt[2]), wenn man 10 Grm. Phloroglucin in 300 Cc. Wasser löst, 12 Grm. Eisessig zufügt und, nachdem die Mischung auf 8—9° C. abgekühlt und mit einer dünnen Schicht Aether überdeckt worden ist, eine concentrirte, gut gekühlte Lösung von salpetrigsaurem Kali zusetzt, welche 16 Grm. reines Salz enthält. Das sich bald ausscheidende saure, grüne Kaliumsalz wird in Aetzkali wieder gelöst und aus der Lösung durch Weingeist das neutrale Salz, $C^6(NO)^3(OK)^3$ (grüne, explosive Nädelchen), gefällt. Trinitrosophloroglucin krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bleisalz, zimmtbraunes, explosives Pulver. — **Trinitrophloroglucin**, $C^6(NO^2)^3(OH)^3 + H^2O$, entsteht aus Trinitrosophloroglucin, wenn dieses in ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und englische Schwefelsäure eingetragen wird. Aus Wasser in gelben, hexagonalen Prismen mit pyramidalen Endflächen. Gemessen von Ditscheiner. Beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 158° und explodirt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Färbt die thierische Faser in satten, gelben Tönen. Kaliumsalze: neutrales, $C^6(NO^2)^3(OK)^3$, orangerothe, diamantglänzende Nadeln; secundäres, $C^6(NO^2)^3(OK)^2OH$, tiefgelb; primäres, $C^6(NO^2)^3(OK)(OH)^2 + H^2O$, lange, sehr feine, seideglänzende, schwefelgelbe Nadeln. Barytsalz, mikroskopische, schwefelgelbe Nädelchen. Bleisalz, amorph.

Phlorobromin, C^6Br^9HO, dargestellt durch Einwirkung von Brom auf in Wasser gelöstes Phloroglucin, bildet farblose, glänzende, in Wasser unlösliche Prismen. Schmp. 152°. Gibt mit kaltem, wässerigem Ammoniak Bromoform und einen Körper von der Zusammensetzung $C^5Br^6H^4N^2$: dünne, durchsichtige, bei 124° schmelzende Blätter, in Wasser und mehr noch in Aether löslich. Mit warmem Alkohol zersetzt sich das Phlorobromin in Pentabromaceton und eine ölige Flüssigkeit. (R. Benedikt[3]).)

Toluol und seine Derivate.

p-Chlorbenzylchlorid, $C^6H^4ClCH^2Cl$, ist zuletzt von Neuhof und Beilstein und Kuhlberg[4]) als Flüssigkeit beschrie-

1) Berl. Ber. 11, 1913.
2) Berl. Ber. 11, 1374; Wien. Ber. II, 77, 253.
3) Wien. Ber. II, 76, 117; man vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 319.
4) Ann. Ch. Ph. 147, 339.

Digitized by Google

ben worden. Nach C. Loring Jackson und Alfred W. Field[1]), welche es aus reinem p-Chlortoluol darstellten, ist es ein fester Körper. Weisse, glänzende Nadeln oder Prismen, oft 3 Cm. lang, von angenehm aromatischem Geruch und heftigster Wirkung auf die Schleimhäute. Schmp. 29°. Sehr flüchtig, sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Alkohol, sehr löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. **p-Chlorbenzylbromid,** aus p-Chlortoluol dargestellt, schmilzt bei 48,5°. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorid. Aus dem p-Chlorbenzylbromid haben die Verfasser noch dargestellt: p-Chlorbenzylcyanid, Schmp. 29,9° (?); p-Chlorbenzylsulfocyanat, Schmp. 17°; p.-Chlorbenzylamin, flüssig; dessen Carbonat, Schmp. 114—115°; Chlorid, Schmp. 239—241°; Bromid, Schmp. 225—230°; Di-p-chlorbenzylamin, Schmp. 29°; dessen Chlorid, Schmp. 288°; Bromid, Schmp. 280—290°; Tri-p-chlorbenzylamin, Schmp. 78,5°; dessen Chlorid, Schmp. 196°. Der grössere Theil dieser Verbindungen ist schon bekannt, aber wenige nur sind früher in reinem Zustande erhalten worden.

p-Jodbenzylbromid, $C^6H^4JCH^2Br$, dargestellt aus reinem p-Jodtoluol (Schmp. 35°), bildet weisse, flache Nadeln, welche bei 78,75° schmelzen. In Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. p-Jodbenzylcyanid, $C^6H^4JCH^2CN$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen von charakteristischem Geruch; Schmp. 50,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak bildet es zwei Jodbenzylamine, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol getrennt werden können. Das in Alkohol löslichere Di-p-jodbenzylamin, $(C^6H^4JCH^2)^2NH$, bildet weisse Nadeln. Schmp. 76°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Chlorid, dicke weisse Platten, wenig löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Platinsalz, hellgelbe Krystalle, fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Bromid, weisse, kurze, dicke Nadeln mit Perlmutterglanz. — Trijodbenzylamin, $(C^6H^4JCH^2)^3N$, krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln. Schmp. 114,5°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Platinsalz, $[(C^6H^4JCH^2)^3N \cdot HCl]^2PtCl^4$, gelbe, in Wasser und

1) Berl. Ber. 11, 904.

Digitized by Google

Aether fast unlösliche Nadeln. — p-Jodbenzylsulfocyanat, $C^6H^4JCH^2SCN$, dargestellt aus dem p-Jodbenzylbromid durch Einwirkung von Kaliumsulfocyanat, glänzende, weisse Platten, oft zu Zwillingen vereinigt. Schmp. 40°; wenig löslich in kaltem, löslicher in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich. (C. F. Mabery und C. Loring Jackson[1]).

o-Thioameisensäurebenzyläther, $CH(C^7H^7S)^3$, entsteht, wenn eine wässerige Lösung von Natriumbenzylmercaptan mit der molecularen Menge Chloroform am Rückflusskühler erhitzt wird. Scheidet sich aus siedendem Alkohol in weissen Krystallen aus; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Schmp. 98°. Rauchende Salzsäure spaltet den Aether bei 250° in Benzylmercaptan und Ameisensäure. Mit alkoholischem Platinchlorid giebt seine heisse alkoholische Lösung einen rothen, pulverigen Niederschlag: $CH(C^7H^7S)^3 + 3PtCl^4$ (?). Silbernitrat fällt zunächst das Silbersalz des Benzylmercaptans aus, dann bei weiterem Zusatz Verbindungen des Letzteren mit Silbernitrat, $2C^7H^7SAg + 3AgNO^3$ und $4C^7H^7SAg + 3AgNO^3$. (M. Dennstedt)[2]).

Oxydation des Toluidins. o- und p-Toluidin verhalten sich gegen eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat ähnlich wie das Anilin[3]). Aus o-Toluidin erhält man ungefähr die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak, 25pCt. der theoretischen (3 Mol. Oxalsäure aus 1 Mol. Toluidin) Menge Oxalsäure und etwa 30pCt. o-Azotoluol. p-Toluidin giebt ca. 40 pCt. Ammoniak (berechnet auf den Stickstoff) und nahezu denselben Procentsatz an p-Azotoluol und Oxalsäure, wie er beim o-Toluidin gefunden wurde. Bei diesen Oxydationen wird die Bildung von Nitraten und Nitriten fast gänzlich vermieden, wenn die Einwirkung nur langsam vor sich geht. (S. Hoogewerff und W. A. van Dorp)[4]).

Eine Verbindung von **p-Toluidin** mit **Quecksilberchlorid,** $HgCl^2 + (C^7H^7NH^2)^2$ entsteht, wenn die ätherischen Lösungen abgewogener Mengen der beiden Substanzen mit einander vermischt, der entstehende Niederschlag mit wenig Aether gewaschen und bei 40° getrocknet wird. Dicke Nadeln, Schmp. 123—125° (unter geringer Zersetzung). Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verliert schon beim Erwärmen über 70° einen Theil des Toluidins. — Die weniger gut krystallisirende Verbindung von o-

1) Berl. Ber. **11**, 55.
2) Berl. Ber. **11**, 2265.
3) Berl. Ber. **10**, 1936; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 284.
4) Berl. Ber. **11**, 1202.

Digitized by Google

Toluidin mit Quecksilberchlorid gleicht sonst der vorher beschriebenen. Schmp. 113—115°. (W. Städel und Otto Klein) [1]).

Methyl-o-toluidin, durch Reduction des Methyl-o-tolylnitrosamins dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch violettbraun färbt. Sdp. 207—208°. Spec. Gew. 0,973 bei 15°. Löst sich in verdünnter Schwefelsäure. Acetylderivat schmilzt bei 55—56°, siedet gegen 260°. **Methyl-m-toluidin** entsteht in reichlicher Menge, wenn 2 Mol. m-Toluidin mit 1 Mol. Jodmethyl behandelt werden. Farblose, bei 206—207° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch. Acetylderivat schmilzt bei 66°, siedet oberhalb 250°; löslich in heissem Waser, Alkohol und Aether. **Dimethyl-m-toluidin** bildet sich neben Trimethyltolylammoniumjodid, wenn 1 Mol. m-Toluidin mit 3 Mol. Jodmethyl in Gegenwart von Natronlauge zunächst am Rückflusskühler, nachher bei 100° erhitzt werden. Bei 206—208° siedende Flüssigkeit. Geruch ähnlich dem des Dimethylanilins. Das Ammoniumsalz, $C^7H^7N(CH^3)^3Cl$, gibt mit Platinchlorid das in gelben Würfelchen krystallisirende Doppelsalz $[C^7H^7N(CH^3)^3Cl]^2PtCl^4$. (P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting) [2]).

Von R. Panebianco [3]) liegt eine Abhandlung »über den Dimorphismus des p-Acettoluids« vor.

Dinitrotrichloracettoluid, $C^6H^2 \cdot CH^3(NO^2)^2NH_CO_CCl^3$ ($CH^3 = 1$; 3, 5, 4), aus Nitrotrichloracettoluid, krystallisirt aus Alkohol in langen, stark glänzenden, farblosen Prismen oder auch zu Warzen vereinigten Nädelchen, die bei 141—142° schmelzen. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali geht es in Dinitrotoluidin über. Letzteres ist identisch mit dem Dinitrotoluidin von Beilstein und Kuhlberg [4]), von Kelbe [5]) und von Tiemann [6]). Chromsäuremischung oxydirt das Dinitrotoluidin wie auch seine Acetverbindung zu Chrysanissäure (Schmp. 259—260°). (Th. Friederici) [7]).

Dijod-p-toluidin, $C^7H^5 \cdot NH^2 \cdot J^2$, dargestellt durch Einwirkung von 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. salzsaures p-Toluidin, bildet feine Nadeln. Schmp. 124,5°. Löst sich nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, leichter in Alkohol, besonders in heissem. (A. Michael und L. M. Norton) [8]).

---

1) Berl. Ber. **11**, 743.
2) Berl. Ber. **11**, 2279; man vgl. auch E. Nölting u. Boas Boasson, Monit. scient. [2], **8**, 429 und E. Nölting u. F. Reverdin, Monit. scient. [2], **8**, 712.
3) Gaz. chim. it. **8**, 426.
4) Ann. Ch. Ph. **158**, 342.
5) Berl. Ber. **8**, 875; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 295.
6) Berl. Ber. **8**, 219.
7) Berl. Ber. **11**, 1975.
8) Berl. Ber. **11**, 115.

Digitized by Google

m-Nitro-p-toluidin, $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot NO^2 \cdot NH^2$, krystallisirt nach Th. Friederici[1]) aus verdünntem Alkohol in ziegelrothen, glänzenden Blättern, aus concentrirten Lösungen in feinen Nadeln oder langen, dicken Prismen. Schmp. 140°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Chlorhydrat, hellgelbe Prismen; gegen Wasser nicht beständig. Nitrat, sechsseitige, hellgelbe, glänzende Täfelchen oder feine Nadeln. Durch Einwirkung von Trichloracetylchlorid (Siedep. 118°) auf m-Nitro-p-toluidin erhält man m-Nitro-p-trichloracettoluid, $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot NO^2 \cdot NH_CO_CCl^3$. Aus heissem Alkohol in hellgelben, stark glänzenden, sechsseitigen Blättern oder langen, platten Prismen. Schmp. 54—55°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure spaltet sich die Verbindung in das Chlorhydrat des Toluylendiamins und Essigsäure. Hingegen wird m-Nitro-p-valeryltoluid, $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot NO^2 \cdot NH_CO_C^4H^9$ (Nadeln, Schmelzp. 88—89°), durch Zinn und Salzsäure in die Anhydrobase $CH_^3C^6H^3\langle{}^{N}_{HN}\rangle C_C^4H^9$ übergeführt. Anhydrovaleryldiamidotoluol bildet farblose, stark glänzende, meist zu Büscheln vereinigte, kurze Prismen. Schmp. 145—146°. Unzersetzt flüchtig. In Wasser unlöslich, zerfliesslich in Alkohol; auch in Säuren löslich, scheidet sich aber beim Einengen der Lösung unverändert in Oeltropfen wieder ab.

A. Ladenburg[2]) gründet auf die Beobachtung, dass salzsaures o-Toluylendiamin mit Benzaldehyd unter Salzsäureentwicklung Tolubenzaldehydin gibt, eine neue Methode zur **Erkennung von o-Diaminen:** »Das Chlorhydrat eines o-Diamins entwickelt, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen auf 100—120° einige Minuten erwärmt wird, deutlich Salzsäure, während dies bei den m- und p-Diaminen nicht der Fall ist.« Belegversuche findet man in der Abhandlung. Mit Hülfe dieser Methode wurde festgestellt, dass dem Toluylendiamin, welches Beilstein und Kuhlberg[3]) aus o-Toluidin darstellten (Schmp. nach B. u. K. 80°, nach L. 65°), die Constitution $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot NH^2 \cdot NH^2$ ($CH^3 = 1; 2, 5$) zukommt. Das Chlorhydrat dieser Base gibt nämlich beim Erhitzen mit Bittermandelöl keine Salzsäuredämpfe; andererseits aber liefert das durch Nitriren des o-Toluidins erhaltene Nitrotoluidin (Schmp. 130°) mit salpetriger Säure und Alkohol m-Nitrotoluol. (A. Ladenburg[4]).)

o-Azotoluol erhielten S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[5]) bei der Oxydation des o-Toluidins (man vergl. dieses). Krystallisirt

1) Berl. Ber. 11, 1970.
2) Berl. Ber. 11, 600.
3) Ann. Ch. Ph. 158, 335.
4) Berl. Ber. 11, 1651.
5) Berl. Ber. 11, 1202.

Digitized by Google

aus Aether in rothen Prismen. Schmp. 55°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, in Wasser unlöslich; mit Wasserdämpfen flüchtig [1]).

m-Azotoluol, lässt sich aus der alkoholischen Lösung des m-Nitrotoluols entweder durch Einwirkung von Natriumamalgam darstellen, oder besser durch Kochen mit alkoholischem Kali. Nach Abdunsten des Alkohols wird das Azotoluol überdestillirt und mit verdünnter Salzsäure von dem anhaftenden Toluidin gereinigt. Grosse, rothe Tafeln. Schmp. 51°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, in Aether zerfliesslich.

m-Hydrazotoluol erhält man aus m-Azotoluol, wenn dieses in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gesättigt und gekocht wird. Oxydirt sich an der Luft rasch wieder zu m-Azotoluol. In alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt geht es in Tolidin-Sulfat über. Das freie Tolidin $\begin{array}{l} C^7H^6_NH^2 \\ | \\ C^7H^6_NH^2 \end{array}$ wird aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak als Oel gefällt, welches in Kältemischungen krystallinisch erstarrt. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. (A. Goldschmidt) [2]).

Von Barsylowsky [3]) liegen neue Angaben bezüglich des Azoderivates des Toluols vor, welches er früher [4]) durch Oxydation des p-Toluidins neben p-Azotoluol erhielt. Die schon erwähnte Hydrazoverbindung dieses Körpers besitzt basische Eigenschaften; am besten krystallisirt das oxalsaure Salz, $(C^{14}H^{16}N^2)^2C^2H^2O^4 + H^2O$ oder $(C^{28}H^{30}N^4)C^2H^2O^4 + H^2O$; in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol, besonders in der Wärme. Gibt mit Acetylchlorid ein krystallinisches Produkt, dessen Zusammensetzung $C^{14}H^{14}N^2(C^2H^3O)^2$ oder $C^{28}H^{26}N^4(C^2H^3O)^4$ ist. Verf. hält die vermeintliche Hydrazoverbindung jetzt für ein polymeres p-Azotoluol von der wahrscheinlichen Formel $C^{28}H^{26}N^4$. — Aus m-Toluidin erhielt Verfasser bei der Oxydation mit $K^6Fe^2Cy^{12}$ und Aetzkali eine krystallinische, Stickstoff enthaltende Verbindung, welche bei 219° schmilzt und in hellgelben Nadeln sublimirt.

Azo- und Hydrazotoluolsulfosäure, dargestellt von H. Limpricht [5]). Erstere erhält man in kleinen, gelblichen Prismen bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub und Kalilauge auf p-Nitro-o-toluolsulfosäure; letztere entsteht in der

1) Man vergl. hiermit Barsylowsky's m-Azotoluol. Berl. Ber. **10**, 2097; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 329.
2) Berl. Ber. **11**, 1624.
3) Berl. Ber. **11**, 2153.
4) Berl. Ber. **5**, 1209; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 251; Berl. Ber. **8**, 695; Jahresb. f. r. Ch. 1875, 277.
5) Berl. Ber. **11**, 1049.

Digitized by Google

Wärme aus der Azotoluolsulfosäure und Zinnchlorür. Weisse Blättchen.

Azoxytoluidin, $\begin{matrix} C^6H^3\cdot CH^3\cdot NH^2\cdot N \\ C^6H^3\cdot CH^3\cdot NH^2\cdot N \end{matrix}\Big\rangle O$, hat E. Buckney[1]) dargestellt, indem er die alkoholische Lösung von 50 Grm. Nitro-p-Toluidin während $^1/_2$—2 Tagen allmählig mit kleinen Stückch[en] Natriumamalgam versetzte. Aus der Flüssigkeit scheidet sich d[as] Azoxytoluidin als gelbe Substanz ab, welche aus heissem Wass[er] in kleinen gelben Nadeln krystallisirt. Schwer löslich in kalt[em] Wasser, leicht in Alkohol. Schmp. 148°. Chlorhydrat, $C^{14}H^{16}N^4[O]$ $\cdot 2HCl$, gelbbraun, in Wasser schwer löslich. Gelbes Platinsal[z] $C^{14}H^{16}N^4O, 2HCl + PtCl^4$. In alkoholischer Lösung wird das Azox[y]toluidin durch Natriumamalgam zu **Azotoluidin** und **Hydra[zo]toluidin** reducirt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem A[l]kohol getrennt werden können. Azotoluidin, $\begin{matrix} C^7H^6\cdot NH^2 \\ C^7H^6\cdot NH^2 \end{matrix}$ rothe Nadeln, Schmp. 159°; in kaltem Wasser sehr schwer, in [heis]sem, sowie in Alkohol leicht löslich. Hydrazotoluidin, f[arb]lose, rhombische Tafeln, in Wasser, Aether und kaltem Alkohol f[ast] unlöslich, schwer löslich in heissem Alkohol. Schmp. 180°. Bei[m] Erhitzen in offenen Schalen wird es leicht zu Azotoluidin oxydirt.

Nach C. Preusse[2]) enthält der Pferdeharn alle drei Kre[]sole: p-Kresol am reichlichsten, weniger o- und nur Spuren [m-]Kresol.

F. Tiemann und C. Schotten[3]) stellten **p- und o-Kre[sol]** nach dem von V. Meyer und Ambühl[4]) modificirten Griess[']schen Verfahren dar: Erhitzen wässeriger Lösungen der schwefe[l]sauren Toluidine mit Kaliumnitrit. Zur Darstellung d[es] **m-Kresols** verwendeten sie (nach Engelhardt und Latschi[]noff[5]) Thymol. Verf. erinnern, dass im Steinkohlentheerkresol [6]) alle drei Kresole enthalten sind.

Aus o- und p-Kresol erhält man nach der E. Baumann'schen [7]) Reaction die entsprechenden **kresolschwefelsauren Salze**, welche in Eigenschaften und chemischem Verhalten dem phenolschwefelsauren Kalium durchaus ähnlich sind (m. vergl. dieses). (E. Baumann[8]).)

C. Brunner[9]) stellte aus Toluoldisulfosäure durch

1) Berl. Ber. **11**, 1451.
2) Z. phys. Ch. **2**, 355.
3) Berl. Ber. **11**, 767.
4) Berl. Ber. **8**, 1074.
5) Zeitschr. f. Ch. 1869, 618.
6) Berl. Ber. **11**, 783.
7) Berl. Ber. **9**, 1715; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 250.
8) Berl. Ber. **11**, 1911.
9) Wien. Anz. 1878, 166.

Digitized by Google

Schmelzen mit Aetzkali **Kresolsulfosäure** dar. Er oxydirte ferner die Toluoldisulfosäure zu Disulfobenzoesäure und verwandelte diese durch schmelzendes Aetzkali in Blomstrand's α-Dioxybenzoesäure.

Pentabromorcin, $C^7H^3Br^5O^2$, welches schon Liebermann und Dittler[1]) nicht wie Stenhouse[2]) für ein Substitutionsprodukt des Orcins, sondern für eine additionelle Verbindung von 1 Mol. Tribromorcichinon mit 1 Mol. Brom hielten, wird nach H. Claasen[3]) beim Kochen mit Ameisensäure in Tribromorcin, $C^7H^3 \cdot Br^3(OH)^2$, und Brom gespalten, das zum Theil als Bromwasserstoffsäure entweicht. Mit Essigsäureanhydrid gibt es Tribromdiacetylorcin, $C^7H^3 \cdot Br^3(OC^2H^3O)^2$. Weisse, seideglänzende Nadeln, Schmp. 143°.

Die **Methyläther des Hydrotoluchinons** entstehen beide, wenn Natriummethylat mit einer methylalkoholischen Lösung von Jodmethyl und Hydrotoluchinon auf 100° erhitzt werden. Den Dimethyläther destillirt man mit Wasserdämpfen ab und reinigt ihn von Monomethyläther vollends durch Schütteln mit Kalilauge; dem angesäuerten Rückstand im Destillirkolben entzieht man mit Benzol den Monomethyläther, durchschüttelt die Benzollösung mit Kalilauge und scheidet aus dieser den zunächst ölförmigen Monoäthyläther mit Salzsäure ab: Erstarrt beim starken Abkühlen theilweise zu farblosen Krystallblättern, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 72° schmelzen. Siedep. 240—245°. Dimethylhydrotoluchinon, farblose, bei 214—218° siedende Flüssigkeit von fenchelartigem Geruch. In Wasser wenig löslich. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in essigsaurer Lösung oxydirt geht er in Dioxymethyl-Ditolylchinon, $\begin{array}{l} C^7H^5 \langle {OCH^3 \atop O} \\ \; | \qquad \; O \rangle \\ C^7H^5 \langle {O \atop OCH^3} \end{array}$, über.

Diacetylhydrotoluchinon, $C^6H^3 \cdot CH^3(OC^2H^3O)^2$, aus Alkohol in grossen, farblosen Tafeln. Schmp. 52°. Gibt bei der Oxydation neben Essigsäure Toluchinon. (R. Nietzki)[4]).

C^8H^{10} und Derivate.

p-Xylidin, $C^6H^3(CH^3)^2 \cdot NH^2$, wurde von W. Schumann[5]) durch Reduction des Mononitro-p-xylols mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt. Aus der essigsauren Lösung lässt es sich di-

---

1) Ann. Ch. Ph. **169**, 252; Jahresb. f. r. Ch. 1873, 243.
2) Ann. Ch. Ph. **163**, 174.
3) Berl. Ber. **11**, 1438.
4) Berl. Ber. **11**, 1278.
5) Berl. Ber. **11**, 1537.

Digitized by Google

rect mit Wasserdämpfen übertreiben. Oelige, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit, zunächst farblos, allmählig aber an der Luft sich gelblich färbend. Siedep. 220—221°. In heissem Wasser ziemlich reichlich, in kaltem viel weniger löslich. Mit Säuren bildet es ziemlich schwer lösliche, krystallisirbare, mehr oder weniger röthlich gefärbte Salze, welche gegen kochendes Wasser nicht beständig sind, wohl aber in saurer Lösung. Bezüglich der Salze vergl. man die Abhandlung. Acet-p-xylidid, $C^6H^3(CH^3)^2NH\text{-}C^2H^3O$, aus verdünnter wässeriger, heisser Lösung in büschelförmig gruppirten Prismen. Schmp. 138—139°. Kalte Salpetersäure (5 Th. rauchende und 1 Th. gewöhnliche) verwandelt es in Nitroacet-p-xylidid (Schmp. 192°). Oxal-p-xylidid, $[C^6H^3(CH^3)^2NH]^2C^2O^2$, aus oxalsaurem p-Xylidin beim Erhitzen auf 125—130°, seideglänzende, weisse Nadeln, welche aus Alkohol in flachen, bei 125° sublimirenden Prismen krystallisiren.

Xylolsulfosäure. Nachdem früher [1]) bereits mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Xylol zwei Sulfosäuren entstehen, hat O. Jacobsen [2]) jetzt dieselben Säuren aus ihren zugehörigen Amiden (Schmp. 137° und 95—96°) und ferner auch aus p- und o-Xylol je eine Sulfosäure gewonnen. 1) m-Xylolsulfosäure, $C^6H^3(CH^3)^2SO^3H + 2H^2O$ (1, 3; 4), entsteht in überwiegender Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Xylol. Grosse Blätter oder derbe, wohlausgebildete Prismen bis zu 2½ Cm. Durchmesser. Natriumsalz, $C^8H^9\text{-}SO^3Na$, aus conc. wässeriger Lösung in kleinen Krystallschuppen, aus Alkohol in silberglänzenden Blättern. Bariumsalz, $(C^8H^9\text{-}SO^3)^2Ba$, rhombische Blättchen. Zinksalz, $(C^8H^9\text{-}SO^3)^2Zn + 9H^2O$, sternförmig gruppirte Nadeln oder lange, rhombische Prismen. Kupfersalz, $(C^8H^9\text{-}SO^3)^2Cu + 6H^2O$, grosse, hellbraune, rhombische Tafeln. Säurechlorid, prismatische Krystalle, Schmp. 34°. Sulfinsäure, $C^8H^9\text{-}SO^2H$, nahe über 50° schmelzender, krystallinischer Körper; wird durch schmelzendes Natriumformiat in Xylylsäure (1, 3, 4) verwandelt. 2) m-Xylolsulfosäure, $C^6H^3(CH^3)^2 \cdot SO^3H$ (1, 3; 2), entsteht in geringer Menge neben der soeben beschriebenen Sulfosäure, wenn m-Xylol mit Schwefelsäure behandelt wird. Nicht krystallinisch. Kaliumsalz, kleine, seideglänzende Schuppen. Bariumsalz, mikroskopische Nadeln. Säurechlorid, dickflüssiges Oel. Die Säure gibt beim Schmelzen mit Natriumformiat m-Xylolcarbonsäure, $C^6H^3(CH^3)^2CO^2H$ (1; 3; 2), Schmp. 97—99°. 3) p-Xylolsulfosäure, $C^8H^9\text{-}SO^3H + 2H^2O$, schon

1) Ann. Ch. **184**, 188. 2) Berl. Ber. **11**, 17.

Digitized by Google

früher von O. Jacobsen[1]) beschrieben. Kaliumsalz, $C^8H^9{-}SO^3K + H^2O$, seideglänzende, flache Nadeln. Kupfersalz, $(C^8H^9{-}SO^3)^2Cu + H^2O$, hellblaue, trikline Prismen. Zinksalz, $(C^8H^9{-}SO^3)^2Zn + 10H^2O$, lange, feine Nadeln. Chlorid, bei 24—26° schmelzende, flache Prismen. Amid, $C^8H^9{-}SO^2NH^2$, lange, bei 147—148° schmelzende Nadeln. Sulfinsäure, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Schmp. 84—85°. 4) o-Xylolsulfosäure[2]), $C^6H^3(CH^3)^2SO^3H + 2H^2O$ (1, 2; 4), einziges Produkt der Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Xylol. Aus verdünnter Schwefelsäure in gestreckten, rechtwinkligen Tafeln oder derben, flachen Prismen mit dachförmig zugeschärften Enden. Bariumsalz, $(C^8H^9{-}SO^3)^2Ba + 2H^2O$. Durch Schmelzen mit Natriumformiat erhält man aus der o-Xylolsulfosäure p-Xylylsäure (Schmp. 163°).

Aus m-Xylolsulfamid (Schmp. 137°) erhielt O. Jacobsen[3]) durch Oxydation mit Chromsäuremischung Sulfamintoluylsäure, $C^6H^3 \cdot SO^2NH^2 \cdot CH^3 \cdot CO^2H$ ($SO^2NH^2 = 4$; 3, 1), Schmp. 254°; ein Ueberschuss von Kaliumpermanganat verwandelt das Amid in Sulfaminisophtalsäure (Schmp. 289°, corrig.). Der Methyläther des flüssigen m-Xylenols wird durch Kaliumpermanganat zu Methyl-α-oxyisophtalsäure oxydirt. Das bei 95—96° schmelzende Xylolsulfamid gibt mit Chromsäuremischung Sulfamintoluylsäure (Schmp. 202—205°), mit überschüssigem Kaliumpermanganat hingegen Sulfaminisophtalsäure, aus welcher beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine Oxyisophtalsäure (Schmp. 240—243°) entsteht.

Ueber die Oxydation der Xylolsulfosäuren: M. W. Iles und Jra Remsen[4]).

Ueber die Oxydation der Xylolsulfamide: M. W. Iles und Ira Remsen[5]).

Ueber die Oxydation der m-Xylolsulfamide: O. Jacobsen[6]).

Ueber die Formeln der Xylolsulfamide: J. Remsen[7]).

Monobrom-(α)m-xylolsulfosäure, $C^6H^2 \cdot Br(CH^3)^2SO^3H + 2H^2O$ (Br = 6; 1, 3; 4), entsteht sowohl durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Brom-m-Xylol (1, 3; 4) als auch aus dem Bariumsalz der (α)m-Xylolsulfosäure (1, 3; 4) bei der Einwirkung von Brom. Farblose Blättchen oder flache Prismen. In Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, weniger in absolutem Alkohol. Auf die Beschreibung der Salze sei verwiesen. Chlorid,

1) Berl. Ber. **10**, 1009; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 342.
2) Man vrgl. auch Berl. Ber. **10**, 1010; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 339 u. 341.
3) Berl. Ber. **11**, 893.
4) Berl. Ber. **11**, 229 u. 888.
5) Berl. Ber. **11**, 462 u. 1326. J. Remsen, Berl. Ber. **11**, 465; 2027.
6) Berl. Ber. **11**, 1529.
7) Berl. Ber. **11**, 465.

Digitized by Google

$C^6H^2 \cdot Br(CH^3)^2SO^2Cl$, wasserhelle Prismen, Schmp. 61°. Amid, $C^6H^2 \cdot Br(CH^3)^2SO^2NH^2$, kleine, derbe, rhombische Prismen. Schmp. 194°. Löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser. (E. Weinberg)[1].

Dibrom-m-xylolsulfosäure, $C^6H \cdot Br^2(CH^3)^2SO^3H$ (Br^2 = 4, 6; 1, 3; 2), erhielten O. Jacobsen und E. Weinberg[2]), indem sie rauchende Schwefelsäure bei 70—80° auf Dibrom-m-xylol (Schmp. 72°) einwirken liessen. Silberglänzende Blättchen. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem. Schmp. 165° (unter Zersetzung). Bezüglich der Salze vergleiche man die Abhandlung. Säurechlorid, farblose, rhombische Blättchen, Schmp. 107°. Amid, wollig verfilzte Nadeln, in kaltem Alkohol unlöslich. Schmp. 220°. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die ätherisch-weingeistige Lösung dieses Amids erhält man ein Gemisch von Monobrom-m-xylolsulfamid (Br = 6; 1, 3; 2) und (β) m-Xylolsulfamid (Schmp. 96°), welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht getrennt werden können. Ersteres bildet lange biegsame Nadeln. Schmp. 161°. In Alkohol weniger löslich als (β)m-Xylolsulfamid.

Xylenole, dargestellt von O. Jacobsen[3]) aus den Xylolsulfosäuren durch Schmelzen mit Aetzkali. 1) m-Xylenol[4]), $C^6H^3(CH^3)^2OH$ (1, 3; 4), farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruch, welche bei —20° nicht erstarrt und bei 211,5° siedet. Spec. Gew. 1,0362 bei 0°. Mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser sehr wenig löslich. Färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid blau, in alkoholischer Lösung dunkelgrün. Methyläther, farblose, bei 192° siedende Flüssigkeit; gibt mit Brom ein Tribromderivat, $C^8H^9 \cdot Br^3 \cdot OCH^3$ (farblose, flache Nadeln, Schmp. 120°). Essigsäure-m-Xylenol, $C^8H^9_OC^2H^3O$, farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von bergamottölähnlichem Geruch. Siedep. 226°. Monobrom-m-Xylenol, durch Bromiren des m-Xylenols dargestellt, farbloses Oel. Dibrom-m-xylenol, farblose, feine Nadeln, Schmp. 73°. Tribrom-m-xylenol, farblose Nadeln, Schmp. 179°. Durch Schütteln mit dem gleichen Volum gewöhnlicher Schwefelsäure erhält man aus m-Xylenol zwei Sulfosäuren. Bezüglich des Näheren vergleiche man die Abhandlung. 2) m-Xylenol (1, 3; 2), aus warmem Wasser in seideglänzenden Krystallblättchen oder langen, flachen Nadeln. Schmp. 74,5°, Siedep. 211—212°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Tribrom-m-Xylenol, hellgelbe Nadeln, Schmp. 175°. Durch Einwirkung conc. Schwefelsäure ent-

1) Berl. Ber. **11**, 1062.
2) Berl. Ber. **11**, 1534.
3) Berl. Ber. **11**, 23.
4) Mit Wurtz's flüssigem Xylenol übereinstimmend; Compt. rend. **66**, 1086; Ann. Ch. Ph. **147**, 372.

Digitized by Google

stehen aus diesem m-Xylenol zwei Sulfosäuren. 3) p-Xylenol, ebenfalls von Wurtz (l. c.) schon dargestellt, krystallisirt aus heisser, mit etwas Alkohol versetzter, wässeriger Lösung in grossen, flachen Nadeln. Schmp. 74,5°, Siedep. 211,5°. Mit Wasserdämpfen sehr flüchtig, ebenso beim Erhitzen nahe über den Schmelzpunkt. Methyläher, ölige Flüssigkeit, Siedep. 194°. Essigsäure-p-xylenol, $C^8H^9\text{.}OC^2H^3O$, farblose, bei —23° nicht erstarrende Flüssigkeit, vom Geruch des Bergamottöls. Siedep. 237°. Spec. Gew. 1,0264 bei 15°. Monobrom-p-xylenol, farblose, bei 87° schmelzende Nadeln. Tribrom-p-xylenol, goldgelbe, bei 175° schmelzende Nadeln. Beim Auflösen in mässig erwärmter Schwefelsäure entsteht aus p-Xylenol p-Xylenolsulfosäure. 4) o-Xylenol (1, 2; 4), aus 8—10procent. Weingeist in rhombischen Octaedern. Schmp. 61°, Siedep. 225°. Tribrom-o-xylenol, feine, weisse Nadeln, Schmp. 169°. Mit Schwefelsäure gibt das o-Xylenol nur eine Sulfosäure. Aus jedem der vier Xylenole erhält man durch anhaltendes Schmelzen mit Aetzkali je eine Oxytoluylsäure und eine Oxyphtalsäure.

Anisole.

Lässt man auf trockene Methyl-o-oxyphenylacrylsäure Jodwasserstoffsäure von 1,94 spec. Gew. einige Tage einwirken, sättigt dann mit Natriumcarbonatlösung und destillirt die erhaltene milchige Flüssigkeit, so scheidet sich im Destillat eine Schicht von **o-Vinylanisol,** $C^6H^4(OCH^3)(CH{=}CH^2)$, ab. Siedep. ca. 195—200° konnte nicht genau bestimmt werden, weil sich die Substanz schon bei 150° polymerisirt und in eine glasartige Masse allmählich übergeht. Auch o-Allylanisol (Siedep. 222—233°) und o-Butenylanisol (Siedep. 232—234°) wurden von W. H. Perkin[1]) dargestellt.

C^9H^{12} und Derivate.

Zur Feststellung der Identität des nach E. Paterno und P. Spica[2]) aus Benzylchlorid und Zinkäthyl gewonnenen Propylbenzols mit dem **Propylbenzol** von Fittig, Schaeffer und Koenig[3]) — dargestellt durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Propyljodid — beschreibt P. Spica[4]) eine Reihe von Derivaten des letzteren, unter welchen

1) Berl. Ber. **11**, 515.
2) Gaz. ch. it. **7**, 21; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 344.
3) Ann. Ch. Ph. **149**, 324.
4) Gaz. ch. it. **8**, 406.

Digitized by Google

folgende neu sind: Acetyl-p-propylphenol, $C^6H^4 \cdot C^3H^7 \cdot OC^2H^3O$, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; Siedep. 242,7—244° (corrig.), spec. Gew. 1,02904 bei 0°. p-Propylphenolcarbonsäure, erhalten durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf p-Propylphenol, Nadeln, Schmp. 98°. — o-Propylphenol, $C^6H^4 \cdot C^3H^7 \cdot OH$, dargestellt aus o-Propylbenzolsulfosaurem Kalium und schmelzendem Kaliumhydroxyd, farblose, ölige Flüssigkeit; Siedep. 224,6—226,6°, spec. Gew. 1,0150 bei 0°. In Wasser sehr wenig löslich; färbt sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid violett. Methyläther, farblose, etwas nach Anisöl riechende Flüssigkeit; Siedep. 207—209° corr.). Spec. Gew. 0,96944 bei 0°. Natrium und Kohlensäure erzeugen aus dem o-Propylphenol o-Propylphenolcarbonsäure: kleine, weisse, stumpfe Nadeln, Schmp. 93—94°. Verfasser hält dafür, dass die oben erwähnten synthetischen Propylbenzole die Normalpropylgruppe, das Cumol hingegen die Isopropylgruppe enthält.

Pseudocumolsulfosäure, $C^9H^{11}\text{-}SO^3H$, deren Constitution (SO^3H = 1; 2, 4, 5) von Aug. Reuter[1]) festgestellt wurde, ist von J. Radloff[2]) untersucht worden. Chlorid, $C^9H^{11}\text{-}SO^2Cl$, aus Aether in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche bei 61° schmelzen. Sulfinsäure, $C^9H^{11}\text{-}SO^2H$, nach der Otto-Schiller'schen[3]) Methode aus dem Chlorid gewonnen; aus heisser, wässeriger Lösung in Nadeln, Schmp. 98°. Bezüglich der Salze der Sulfinsäure sei auf die Abh. verwiesen. Pseudocumolsulfhydrat, $C^9H^{11}\text{-}SH$, nach Otto's[4]) Methode dargestellt, rechtwinklige Blättchen. Schmp. 85°. Giebt mit Metallsalzen in Wasser unlösliche Niederschläge. Die Quecksilberverbindung $(C^9H^{11}\text{-}S)^2Hg$, krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln. Pseudocumoldisulfid, $(C^9H^{11})^2S^2$, entsteht beim Erhitzen der conc. alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit der oben beschriebenen Sulfinsäure (Temp. 140°). Schmp. 115°.

Pseudocumenol, $C^9H^{11}\text{-}OH$(OH=1; 2, 4, 5), von Aug. Reuter[5]) aus Pseudocumolschwefelsäure durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhalten, lässt sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigen und erstarrt, wenn für sich nochmals destillirt, zu einer aus feinen, biegsamen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Schmp. 69°. Siedep. 240°. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Brom giebt es in essigsaurer Lösung

1) Berl. Ber. **11**, 29.
2) Berl. Ber. **11**, 32.
3) Berl. Ber. **9**, 1584; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 244.
4) Berl. Ber. **10**, 939; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 320.
5) Berl. Ber. **11**, 29.

Digitized by Google

Monobrompseudocumenol, $C^9H^{10} \cdot Br \cdot OH$; aus Weingeist in farblosen Nadeln; Schmp. 32°, Siedep. ca. 250°. Dibrompseudocumenol, $C^9H^9 \cdot Br^2 \cdot OH$, farblose, harte Nadeln, Schm. 149—150°. — Aus der Lösung des Pseudocumenols in conc. Schwefelsäure scheidet sich Pseudocumenolsulfosäure in glänzenden, kleinen Krystallen aus, welche, von Schwefelsäure sorgfältig gereinigt, nicht sehr beständig sind. Bariumsalz, glänzende, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Blättchen, in Wasser schwer löslich. Kalium- und Zinksalz, grosse, längliche Blättchen. Kupfersalz, krystallinische Warzen. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen geht das Pseudocumenol in Oxyxylylsäure über.

Aus **Brom-p-äthyltoluol**, $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot C^2H^5 \cdot Br$, haben H. N. Morse und Ira Remsen [1]) durch Oxydation mit Chromsäuremischung Brom-p-toluylsäure (Schmp. 203—204°) erhalten und geben desshalb dem Brom-p-äthyltoluol die Formel $CH^3 = 1$; $C^2H^5 = 4$; $Br = 2$. Auf die theoretischen Erörterungen der Verfasser sei verwiesen.

Auf die ungleiche Beständigkeit der Sulfosäuren des Mesitylens und des Pseudocumols gründet H. E. Armstrong [2]) ein neues Verfahren, **Mesitylen** zu gewinnen. Das bei 160—170° siedende Gemisch von Mesitylen und Pseudocumol (am Steinkohlentheer) wird mit dem gleichen Volum conc. Schwefelsäure behandelt und alsbald die entstandenen Sulfosäuren als ölige Schicht durch Wasserzusatz abgeschieden. Dieses Oel wird abgehoben und mit dem gleichen Volum gewöhnlicher Salzsäure eine Stunde auf 100° erhitzt. Dabei wird die Mesitylensulfosäure vollständig, die Pseudocumolsulfosäure gar nicht zersetzt.

$C^{10}H^{14}$ und Derivate. $C^{18}H^{30}$.

E. Paterno [3]) bespricht die Constitution des Cymols und der Cuminsäurederivate.

Nach K. Kraut [4]) ist das aus Cuminalkohol durch Kochen mit Zinkstaub am Rückflusskühler erhaltene Cymol identisch mit dem gewöhnlichen Cymol.

E. Paterno und P. Spica [5]) haben nach K. Kraut's [6]) Vorschrift aus Cuminalkohol Cymol dargestellt und bestätigen dessen Identität mit dem aus Cuminöl gewonnenen Cymol.

1) Berl. Ber. **11**, 224.
2) Berl. Ber. **11**, 1697.
3) Gaz. ch. it. **8**, 289.
4) Ann. Ch. **192**, 222.
5) Gaz. ch. it. **8**, 503.
6) Ann. Ch. **192**, 222.

Digitized by Google

O. Jacobsen[1]) hat die früher bereits von F. Fittica[2]) ausgeführte **Synthese des Cymols** aus p-Bromtoluol und Normalpropyljodid wiederholt. Das in dieser Weise erhaltene Cymol stimmte mit dem gewöhnlichen vollkommen überein. Versuche zur Darstellung von Isopropyltoluol aus Isopropyljodid und p-Bromtoluol waren ebenso erfolglos wie diejenigen von Fittig und Hoogewerff[3]).

Bemerkung zu der Abhandlung E. v. Gerichten's[4]): »Ueber das Chlorcymol aus Thymol und damit in naher Verbindung stehende Körper«. (Ira Remsen[5]).

Chlorcymol aus Thymol liefert nach E. v. Gerichten[6]) bei der Oxydation nicht Chlortoluylsäure[7]), sondern Chlor-p-Methylhydrozimmtsäure, $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot Cl(CH^2_CH^2_COOH)$ ($CH^3 = 1$; 3, 4). Verfasser discutirt Ira Remsen's[8]) neues Oxydationsgesetz, worauf hier verwiesen sei.

Das früher von Fr. Landolph[9]) und dann von F. Fittica[10]) beschriebene **Mononitrocymol** (Schmp. 124°) muss E. v. Gerichten's[11]) Analysen zu Folge eine andere Verbindung sein. Durch kochende Kalilauge wird es in p-Toluylsäure verwandelt (Schmp. 176—177°), verhält sich also gegen diese ähnlich wie gegen conc. Schwefelsäure, welche es ebenfalls in p-Toluylsäure[12]) überführt.

Dinitrochlorcymol, $C^{10}H^{11}(NO^2)^2Cl(Cl, CH^3 = 1, 2)$, erhält man aus Chlorcymol und einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. Aus heissem Alkohol in weissgelben, monoklinen Prismen, die sich an der Luft allmählich braun färben. Schmp. 108—109°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. — Dinitrobromcymol, $C^{10}H^{11}(NO^2)^2Br$, am Bromcymol dargestellt, schmilzt bei 97—98° und gleicht sonst — namentlich in der Krystallform — dem Dinitrochlorcymol. (E. v. Gerichten). [11])

H. Kraut[13]) empfiehlt die bereits von H. Müller[14]) gegebene Vorschrift zur **Darstellung von Cymolsulfosäure:** Cymol mit warmer, nicht rauchender Schwefelsäure zu schütteln. Rauchende

1) Berl. Ber. **11,** 2049.
2) Ann. Ch. **172,** 320; Jahresb. f. r. Ch. 1874, 379.
3) Ann. Ch. Ph. **149,** 337.
4) Berl. Ber. **11,** 364.
5) Berl. Ber. **11,** 921.
6) Berl. Ber. **11,** 364 u. 1719.
7) Berl. Ber. **10,** 1249; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 346.
8) Berl. Ber. **11,** 224.
9) Berl. Ber. **6,** 936; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 289.
10) Berl. Ber. **6,** 938; Jahresber. f. r. Ch. 1873, 290.
11) Berl. Ber. **11,** 1091.
12) Berl. Ber. **10,** 1251. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 346.
13) Ann. Ch. **192,** 226.
14) Berl. Ber. **2,** 130.

Digitized by Google

Schwefelsäure erzeugt leicht Cymoldisulfosäure, deren Bariumsalz, $C^{10}H^{12}(SO^3)^2Ba + H^2O$, analysirt wurde. Das Bariumsalz der Cymolsulfosäure verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Cymolsulfosäure, $C^6H^3 \cdot CH^3 \cdot C^3H^7 \cdot SO^3H + 2H^2O (CH^3 = 1; 4, 2)$, bildet nach O. Jacobsen [1]) meist tafelförmige, farblose Krystalle. Natriumsalz, $C^{10}H^{13}_SO^3Na + 5H^2O$, rhombische Blätter, die bei 100° alles Krystallwasser verlieren. Bariumsalz, $(C^{10}H^{13}_SO^3)^2Ba + 3H^2O$, längliche, an beiden Enden dachförmig zugespitzte Blätter. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in heissem. Bei 130° vollkommen wasserfrei.

Um die Derivate des Thymols mit jenen des Cymophenols zu vergleichen, haben E. Paterno und F. Canzoneri [2]) eine Reihe von Verbindungen dargestellt, unter welchen folgende neu sind. Nitrosocymophenol, $C^{10}H^{12} \cdot NO \cdot OH$, aus Benzol in citronengelben Prismen, schmilzt bei 153° und zersetzt sich wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Zinn und Salzsäure reduciren es in der Wärme zu Amidocymophenol, $C^{10}H^{12} \cdot NH^2 \cdot OH$. Sehr feine, glänzende, rosafarbige Nadeln, Schmp. 134°. Rasch veränderlich. Salzsaures Salz, $C^{10}H^{12} \cdot NH^2 \cdot OH$, HCl, kleine Nadeln; sehr löslich in Wasser und Alkohol, in Aether fast unlöslich. Zersetzt sich gegen 250° ohne vorher zu schmelzen. Mononitrocymophenol, $C^{10}H^{12} \cdot NO^2 \cdot OH$, dargestellt durch Oxydation des Nitrosocymophenols, dünne, kleine, blassgelbe Nädelchen, Schmp. 77—78°; leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kochendem Wasser.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von L. Barth [3]) entstehen aus **Thymol** beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd vier Säuren, von denen zwei bereits bekannt sind: Oxybenzoesäure und die von Burckhardt [4]) beschriebene Oxyterephtalsäure. Ausserdem erhielt B. eine Säure $C^{18}H^{18}O^3$ (farblose Nadeln, Schmp. 143°), welche er als Thymoloxycuminsäure bezeichnet, und in kleiner Menge die zweibasische Säure $C^{10}H^{10}O^5$, Thymolsäure.

Carvacrol, $C^{10}H^{13}_OH$, Siedep. 237°, welches O. Jacobsen [5]) aus cymolschwefelsaurem Natrium durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd darstellte, bildet lange, feine Nadeln. Schmp. nahe bei 0°; wird bei —20° fest. Spec. Gew. 0,98558 bei 15°. Brechungsindex für D bei 10° 1,5252.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1058.
2) Gaz. ch. it. **8**, 501; man vrgl. auch Gaz. ch. it. **5**, 13.
3) Berl. Ber. **11**, 567.
4) Berl. Ber. **10**, 144 u. 1273. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 407.
5) Berl. Ber. **11**, 1060.

Digitized by Google

Einen dem Thymol ähnlichen Körper fand Eugen Buri[1]) im ätherischen Oel von Thymus Serpyllum.

Aug. Reuter[2]) bestätigt Paul Jannasch's[3]) Constitionsformel des **Durols** (1, 2, 4, 5), indem er Pseudocumolsulfosäure (SO^3H = 1; 2, 4, 5) durch schmelzendes Kali in Durylsäure verwandelt.

p-Dipropylbenzol, $C^6H^4(C^3H^7)^2$, erhält man durch Einwirkung von Natrium auf eine mit Benzol verdünnte Mischung von Propylbromid und p-Dibrombenzol. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von aromatischem, an Sassafrasöl erinnernden Geruch. Siedep. 220—222°. Mit heissen Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Propylbenzoesäure, $C^6H^4 \cdot C^3H^7 \cdot CO^2H$. Dinitro-p-dipropylbenzol, $C^6H^2(C^3H^7)^2(NO^2)^2$, entsteht aus p-Dipropylbenzol, wenn dieses tropfenweise unter Abkühlung in rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Aus Alkohol in rechtwinkligen, farblosen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Schmp. 65°. Färbt sich beim Liegen an der Luft etwas gelblich. — p-Dipropylbenzolsulfosäure, $C^6H^3(C^3H^7)^2SO^3H$, Büschel von feinen, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmp. 62°. Sehr hygroscopisch. Auf die Beschreibung einiger Salze sei verwiesen. (H. Körner)[4]).

Einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des **Hexaäthylbenzols** haben Albright, Morgan und Woolworth[5]) durch Einwirkung von Aethylchlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Monokline Prismen, welche bei 123° schmelzen, bei 286° sieden und schon unterhalb ihres Schmelzpunkts zum Theil sublimiren.

Hexamethylbenzol, siehe pag. 186.

Alkohole und Aldehyde.

C. Schotten[6]) hat **p-Homosaligenin** (p-Homo-o-oxybenzylalkohol), $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (4) \\ CH^2OH & (5) \end{cases}$, aus p-Homo-o-oxybenzaldehyd (siehe pag. 336) durch Einwirkung von Natriumamalgam dargestellt; krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen; Schmp. 105°. Neben ihm entsteht beim Ansäuern der

1) Arch. Pharm. [3], 12, 485.
2) Berl. Ber. 11, 31.
3) Berl. Ber. 10, 1355; m. vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 345.
4) Berl. Ber. 11, 1863.
5) Compt. rend. 86, 887.
6) Ber. Berl. 11, 284.

Digitized by Google

alkalischen Lösung ein wahrscheinlich dem Saliretin analoger, nicht krystallisirbarer Körper.

Benzaldehyd verbindet sich nach Fr. Landolph[1]) mit Borfluorid zu einer in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirenden Verbindung, welche unzersetzt flüchtig ist, an der Luft aber in ihre beiden Componenten zerfällt. Erhitzt man sie 24 Stunden in geschlossenen Röhren auf 250°, so hat sie sich in eine schwarze Masse verwandelt, aus welcher sich durch Wasser Benzoësäure ausziehen lässt. Die Röhren enthalten ausserdem noch Borfluorid, CO, CO^2 und C^2H^2.

p-Chlorbenzaldehyd, aus reinem p-Chlorbenzylbromid[2]) durch Kochen mit Bleinitrat dargestellt, krystallisirt in schönen, weissen Platten; Schmp. 47,5°; in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem viel leichter löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkhohlenstoff und Eisessig. Gibt mit $KMnO^4$ oxydirt p-Chlorbenzoësäure. p-Brombenzaldehyd, aus p-Brombenzylbromid und p-Jodbenzaldehyd sind der Chlorverbindung sehr ähnlich. (C. Loring Jackson und J. Heming Withe)[3]).

Lippmann und W. Strecker[4]) beschrieben ein **Nitrocuminol,** welches schwefelgelbe, bei 54° schmelzende Krystalle darstellt Oxydirt lieferte es Nitrocuminsäure. Schmp. 158°, identisch mit der durch Nitrirung der Cuminsäure erhaltenen Verbindung. Als Nebenproduct bei der Darstellung von Nitrocuminol wurde ein Oel erhalten, wahrscheinlich ein isomeres Nitrocuminol. Durch Reduction der Nitrocuminsäure wurde Amidocuminsäure erhalten.

F. Tiemann und C. Schotten[5]) haben die mittelst der Chloroformreaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren **Oxytoluylaldehyde** untersucht. Die drei Kresole waren in völlig reinem Zustande angewendet worden; o-Kresol wurde aus absolut reinem o-Toluidin, m-Kresol aus Thymol und p-Kresol aus reinem p-Toluidin dargestellt. Die Reaction mit $CHCl^3$ wurde in allen Fällen auf die gleiche Weise ausgeführt und zwar durch mehrstündiges Kochen des betreffenden Kresols mit Chloroform und Natronlauge am Rückflusskühler, Ansäuern der Flüssigkeit und Destillation im Dampfstrom, wobei Homologe des o-Oxybenzaldehyds übergiengen, während Homologe des p-Oxybenzaldehyds zurückblieben. Nach der Destillation wurden die Flüssigkeiten noch heiss von den ausgeschiedenen Harzen abfiltrirt und schieden dann beim Erkalten die Homologen des p-Oxybenzaldehyds aus. Um die in der Lösung zurückbleibenden Reste der Aldehyde zu gewinnen, wurde die von den Krystallen abfiltrirte wässerige Lösung mit Aether ge-

1) Compt. rend. **86**, 671.
2) Siehe pag. 319 dieses Bandes.
3) Berl. Ber. **11**, 1042.
4) Wien. Anz. 1878, 164.
5) Berl. Ber. **11**, 767.

schüttelt und die ätherische Lösung mit einer Lösung von Natriumbisulfit behandelt, welches das Aldehyd aufnimmt. Um aus dem Destillate die Homologen des o-Oxybenzaldehyds zu gewinnen, wird dasselbe mit Aether geschüttelt und diese ätherische Lösung mit einem verdünnten Natriumbisulfit behandelt, wodurch ihr die Aldehyde entzogen werden. Aus den Natriumbisulfitverbindungen werden die Aldehyde durch verd. Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Nach dieser Methode gewinnt man ca. 20 % Homo-o-oxybenzaldehyd und 8—10 % Homo-p-oxybenzaldehyd, vom Gewichte des o- und m-Kresols, aus dem p-Kresol erhält man dagegen 25 % seines Gewichtes an Homo-o-oxybenzaldehyd. Wie die von Tiemann und Reimer seiner Zeit beobachtete Regel erwarten liess, entstehen nur aus o- und m-Kresol zwei isomere Aldehyde, aus p-Kresol aber nur ein Aldehyd, da nach dieser Regel die Gruppe CHO stets entweder in die Ortho- oder in die Parastellung zur OH-gruppe des Phenols tritt.

Oxytoluylaldehyde aus o-Kresol. 1) o-Homo-o-oxybenzaldehyd, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ CHO & (3)\end{cases}$, bei 208—209° siedendes Oel, erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt bei 17°. 2) o-Homo-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ CHO & (5)\end{cases}$, krystallysirt aus Wasser in langen, schief zugespitzten, meist federartigen Prismen, von denen häufig zwei, ähnlich wie Gypskrystalle, unter einem stumpfen Winkel zu schwalbenschwanzförmigen Zwillingen verwachsen sind; Schmp. 115°, Erstarrungsp. 108°.

Oxytoluylaldehyde aus m-Kresol. 1) m-Homo-o-oxybenzaldehyd, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\\ CHO & (2 \text{ oder } 4)\end{cases}$, farblose Krystalle, Schmp. 54°, Sdp. 222—223°. Die Verbindung auf die oben beschriebene Weise erhalten war ein Oel, welches in einer Kältemischung erstarrte. Die abgepressten Krystalle schmelzen bei 54°. Möglich, dass die ölförmige Substanz eine Mischung der beiden theoretisch möglichen Isomeren war. 2) m-Homo-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\\ CHO & (6)\end{cases}$, krystallisirt aus Wasser in weissen, tafelförmigen Blättchen; Schmp. 110°, Erstarrungsp. 101°.

Oxytoluylaldehyd aus p-Kresol, p-Homo-o-oxybenzaldehyd, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (4)\\ CHO & (5)\end{cases}$, prismatische, bei 56° schmelzende Krystalle; Erstarrungsp. 40°, Sdp. 217—218°.

Digitized by Google

Die drei Homo-o-oxybenzaldehyde lösen sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid gibt das o-Aldehyd eine bläuliche, das m-Aldehyd eine violette und das p-Aldehyd eine tief blaue Reaction. Der Geruch der drei Aldehyde erinnert an die der salicyligen Säure und des Bittermandelöls; von Ammoniak werden die Aldehyde tief gelb gefärbt, die gebildeten Ammoniaksalze sind in überschüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Aus alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösungen der drei Homo-o-oxybenzaldehyde fällen Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, Kupfersulfat bringt darin grüne Fällungen hervor, welche von Ammoniak nicht gelöst werden.

Die beiden Homo-p-oxybenzaldehyde unterscheiden sich wie folgt: Mit Eisenchlorid gibt das o-Aldehyd eine blauviolette, das m-Aldehyd eine hellrosarothe Reaction. Die beiden Aldehyde lösen sich unschwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chloroform. Von Alkalien und Ammoniak werden sie leicht aufgenommen, die dabei entstehenden Lösungen sind farblos. In wässerigen oder alkoholischen Lösungen der beiden Homo-p-oxybenzaldehyde, bringen nach Zusatz von etwas Ammoniak Silbernitrat und Bleiacetat Fällungen hervor; Kupfersulfat fällt blaue Kupfersalze, welche sich mit blauer Farbe in Ammoniak lösen.

Von den Homo-o-oxybenzaldehyden unterscheiden sich die Homo-p-oxybenzaldehyde durch ihre Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen, geringere Löslichkeit in Chloroform, durch leichte Löslichkeit in Ammoniak, durch die Farblosigkeit ihrer Ammoniaksalzlösungen, durch die leichte Löslichkeit ihrer Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak, sowie durch ihre Natriumbisulfitverbindungen, welche bei den Homo-p-oxybenzaldehyden leicht löslich, bei den andern schwer löslich sind.

Sämmtliche beschriebenen Aldehyde sind durch Schmelzen mit KOH in Oxytoluylsäuren überführt worden, deren Beschreibung im Abschnitt »Oxysäuren« zu suchen ist.

Methyl-p-homo-o-oxybenzaldehyd, $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (4) \\ CHO & (5) \end{cases}$, aus p-Homo-o-oxybenzaldehyd, CH^3J, und methylalkoholischem Kali ist flüssig; Sdp. 254°. Acet-p-homo-o-oxybenzaldehyd, aus dem Kaliumsalz des Aldehyds (einem kanariengelben, nicht hygroskopischen Pulver) und Acetanhydrid; lange, seideglänzende Nadeln; Schmp. 57°; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Vereinigt sich mit Acetanhydrid zu einer Verbindung $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OC^2H^3O & (4) \\ CH{=}(OC^2H^3O)^2 & (5) \end{cases}$,

Digitized by Google

ausgebildete, wasserhelle Krystalle, Schmp. 94°. o-Nitro-p-homo-o-oxybenzaldehyd, $C^6H^2 \begin{cases} NO^2 & (3) \\ CH^3 & (1) \\ OH & (4) \\ CHO & (5) \end{cases}$, durch Nitriren des p-Homo-o-oxybenzaldehyds erhalten, hellgelbe Nadeln, Schmp. 141; ätherische Lösung gibt die Verbindung an eine wässerige Natriumbisulfitlösung ab. Gibt mit Eisenchlorid schwach violette Färbung. Kaliumsalz gibt mit Silbernitrat rothbraune Fällung von Silbersalz. o-Nitro-o-homo-p-oxybenzaldehyd, $C^6H^2 \begin{cases} NO^2 & (3) \\ CH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ CHO & (5) \end{cases}$, durch Nitriren von o-Homo-p-oxybenzaldehyd; gelblichweisse Nadeln; Schmp. 152°; sublimirbar; gibt mit Eisenchlorid keine Reaction; verbindet sich mit Natriumbisulfit. Kaliumsalz lange, feine Nadeln. Die Bildung dieser beiden Nitroverbindungen wird in Beziehung gebracht zu der Beobachtung von Mazzara [1]) bei der Nitrirung der salicyligen Säure (C. Schotten) [2]).

Vanillin haben P. Jannasch und Chr. Rump [3]) in der Siam-Benzoë aufgefunden.

Acetvanillin entsteht nach Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai [4]) leicht, wenn man bei 100° getrocknetes Vanillinnatrium mit Acetanhydrid in Aether gelöst einige Zeit in Berührung lässt; es bleibt das Acetvanillin in grossen, platten Nadeln vom Schmp. 77° zurück. Aus Acetvanillin haben Verff. zunächst Acetferulasäure dargestellt.

Benzolcarbonsäuren.

Einbasische Säuren.

Andrew Taylor [5]) hat **Benzoësäure** im Wollschweiss nachgewiesen. Eine Tonne Wollschweiss lieferte etwa 1 1/2 Kilo Benzoësäure.

Die **Löslichkeit der Benzoësäure** hat E. Bourgoin [6]) bestimmt.

100 Theile	Aether	lösen	bei	15°	31,35	Theile	Benzoësäure
»	»	Alkohol (90%)	»	»	»	41,62	»	»
»	»	absol. Alkohol	»	»	»	46,68	»	»

Die Löslichkeit wird ausgedrückt durch die Formel:

$$x = (y^2 + 10y + 850)\ 0,002,$$

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 269.
2) Berl. Ber. **11**, 785.
3) Berl. Ber. **11**, 1634.
4) Berl. Ber. **11**, 647.
5) Arch. Pharm. [3], **12**, 181.
6) Bull. soc. chim. **29**, 545; Ann. chim. phys. [5], **13**, 404; [5], **15**, 168; Compt. rend. **87**, 62.

Digitized by Google

worin x = Anzahl Gramme der Säure in 1000 gr. H^2O gelöst und y = Centigrade der Temperatur bis 35° bedeutet. Ueber 35° gilt die Gleichung:

$$6x = \frac{y^3}{10} - 1{,}8y^2 + 14{,}6y + 19{,}5,$$

$$\text{worin } y = \frac{xt}{5} \text{ (t = Centigrade der Temperatur).}$$

F. Fittica [1]) berichtet über citronengelbe **Nitrobenzoësäuren.** Aus einer seiner citronengelben Nitrobenzoësäuren (Schmp. 142°) hat er nach Griess' Reaction eine vierte isomere Oxybenzoësäure dargestellt. Ferner [2]) beschreibt er seine Untersuchungen über isomere Nitrobenzoësäuren ausführlich.

E. Widnmann bespricht in einer sehr ausführlichen Abhandlung die **drei isomeren Nitrobenzoësäuren,** ihre verschiedenen Darstellungsweisen und Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform etc.). Ferner hat E. W. die drei Nitrobenzoësäuren oxydirt (durch Chromsäuremischung) und aus allen Essigsäure erhalten. Die durch Reduction aus den drei Nitrobenzoësäuren entstehenden drei Amidobenzoësäuren wurden gleichfalls untersucht. Wir entnehmen der Abhandlung die folgenden resümirenden Schlusssätze: 1) beim Nitriren der Benzoësäure mit Salpeter und Schwefelsäure entstehen nur m-, o- und p-Nitrobenzoësäure; 2) dieselben können nicht als solche, wohl aber mit Hülfe ihrer Barytsalze sicher von einander getrennt werden; 3) die m-Nitrobenzoësäure hat zwei verschiedene Schmelzpunkte, die aber durch die Ueberhitzung bis auf 205° nicht alterirt werden. (Sie schmilzt in trocknem Zustande bei 140—141°, in Wasser aber schon unter 100°); 4) die o- und die p-Nitrobenzoësäure haben nur je einen Schmelzpunkt (o-Säure bei 147° und p-Säure 238°); 5) Gemische von je zwei der Isomeren in verschiedenen Verhältnissen zeigen mitunter bestimmte Schmelzpunkte, die aber unter dem des niedrigst schmelzenden Componenten liegen können [4]); 6) die drei isomeren Amidobenzoësäuren liefern mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chloranil, resp. Gemische von Tri- und Tetrachlorchinon; 7) die Trennung der beiden gechlorten Chinone gelingt nicht nach der Methode von Gräbe, weil, wie Stenhouse richtig angibt, Tetrachlorchinon durch schweflige Säure zum Theil in Trichlorchinon verwandelt wird.

Jodnitrobenzoësäuren hat Otto Grothe [5]) beschrieben. Beim Nitriren von m-Jodbenzoësäure entstehen drei m-Jodnitrobenzoësäuren. α-Säure, Schmp. 235°. Es werden beschrieben Ba-,

1) Berl. Ber. **11**, 1207.
2) J. pr. Ch. **17**, 184.
3) Ann. Ch. **193**, 202.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 374.
5) J. pr. Ch. **18**, 324.

Digitized by Google

Ca-, Sr-, NH^4-, Na- und Mg-salz. β-Säure, Schmp. 174°; Ba- Ca-, Sr-, NH^4-, K-, Na- und Li-salz. γ-Säure, Schmp. 192°; Ba- Sr-, Ca- und Na-salz. Die α- und β-Säure wurden reducirt. α- Jodamidobenzoësäure, Schmp. 137°; Chlorhydrat, Ba-, S Hg-, Ag- und Pb-salz. Gibt bei Entjodung o-Amidobenzoësäu β-m-Jodamidobenzoësäure, Schmp. 209°; Ba-, Sr-, Ca-, A Hg- und Pb-salz. Gibt bei Entjodung o-Amidobenzoësäure.

Im Anschluss an die Mittheilung von P. Griess [1]) über o-A benzoësäure beschreiben Ad. Claus und Fr. Mallmann [2]) ein Farbenerscheinungen, welche bei der Einwirkung von Natriumam gam auf alkalische Lösungen der o-Nitrobenzoësäure (deren Schm punkt von Claus bei 146,5° gefunden wird) eintreten. A. Cl. Fr. M. erhielten die o-Azobenzoesäure in massigen, wie es sch prismatischen Krystallen.

Sulfo-p-chlorbenzoësäure, Th. Cöllen [3]); ausführliche theilung.

Sulfo-p-brombenzoësäure, C. Böttinger [4]); ausführliche theilung.

Sulfamintoluylsäuren siehe pag. 327.

Alphatoluylsäure (Phenylessigsäure) wiesen E. und Salkowski [5]) unter den Producten der Pankreasverdauung (spe in reichlicher Menge der der Hornsubstanz) nach.

Phenylamidoessigsäure, $C^6H^5{-}CH\langle{}^{NH^2}_{COOH}$, hat O. Stöckeniu durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbromessigsäure erhal Dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwer lösl dass sie nicht daraus umkrystallisirt werden kann. Man reinigt durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure. Sie bil weisse, perlmutterglänzende Blättchen oder Schuppen, die in höh Temperatur ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung subli ren. In stärkeren Säuren löslich, ebenso in kaustischen und kohle sauren Alkalien. Gibt mit Salzen keine Verbindungen, jedoch ve einigt sich das Chlorhydrat mit $PtCl^4$ zu einem unbeständigen Chlo platinat. O. St. hat untersucht das Chlorhydrat, $C^8H^7(NH$ O^2HCl, glänzende, orthorhombische Prismen. Nitrat, helle, dün

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 377.
2) Berl. Ber. **11**, 760.
3) Ann. Ch. **191**, 29; siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 277.
4) Ann. Ch. **191**, 13; siehe auch Jahresb. f. r. Ch. 1876, 278.
5) Z. phys. Ch. **2**, 421.
6) Berl. Ber. **11**, 2002. Der Name Phenylamidoessigsäure oder Phenylg cocoll ist einer anderen Verbindu beigelegt worden, welche P. Schw bel (Jahresb. f. r. Ch. 1877, 247) a Monochloressigsäure und Anilin dar gestellt hat. Für diese Verbindung schlägt O. St. den Namen Anilido essigsäure vor.

Digitized by Google

Nadeln oder grössere, wasserhelle, rhombische Krystalle. Sulfat, $C^8H^7(NH^2)O^2\ H^2SO^4$, Blätter oder Tafeln. Oxalat, $C^8H^7(NH^2)O^2\ H^2C^2O^4$, sternförmig gruppirte Nadeln. Phosphat, $C^8H^7(NH^2)O^2\ H^3PO^4$, gleicht dem Sulfat. Neutrale Salze der mehrbasischen Säuren wurden nicht dargestellt. Acetylchlorid, Benzoylchlorid wirken nicht ein. Acetanhydrid bildet bei 140—150° harzige Producte. PCl^5 erzeugt neben Harzen Bittermandelöl. Salpetrige Säure bildet reichlich Mandelsäure.

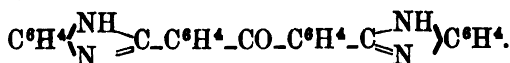
Die von Hanemann[1]) zuerst erwähnte aus dem Anhydrotoluoldiamidobenzol dargestellte **Anhydrotoluyldiamidobenzolsäure** ist von J. T. Stoddard[2]) genauer untersucht worden. J. T. St. nennt sie Anhydro-o-diamidobenzol-p-toluylsäure oder Anhydrobenzamidotoluylsäure und bestätigt die schon von Hanemann aufgestellte Formel $C^6H^4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_C^6H^4_COOH$.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus heissem krystallisirt sie dagegen in kleinen Nadeln mit 1½ Mol. H^2O; erst gegen 300° schmilzt die Säure; der Schmelzpunkt lässt sich also (sic!) nicht bestimmen. Bariumsalz, $(C^{14}H^9N^2O^2)^2Ba + 6H^2O$, in Wasser schwer lösliche Nadeln; verliert über Schwefelsäure 5 Mol. H^2O, bei 170° das letzte. Calciumsalz, $(C^{14}H^9N^2O^2)^2Ca + 5H^2O$, Nadeln; verliert über Schwefelsäure nur äusserst langsam Wasser; wasserfrei ist es hygroskopisch. Kaliumsalz, $(C^{14}H^9N^2O^2)K + 7H^2O$, schöne, seideglänzende Nadeln; werden über Schwefelsäure wasserfrei. Silbersalz, $(C^{14}H^9N^2O^2)Ag$, in Wasser fast unlöslicher, weisser, gallertartiger Niederschlag. Aethyläther, $(C^{14}H^9N^2O^2)C^2H^5$, ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln; Schmp. 242—243°. Das Silbersalz gibt beim vorsichtigen Erhitzen ein krystallinisches Sublimat. Es scheint sich zu zersetzen nach der Gleichung:



$$2C^{14}H^9N^2O^2Ag = CO^2 + Ag^2 + O + C^{28}H^{18}N^4O.$$

Die Verbindung $C^{28}H^{18}N^4O$ ist eine Base; sehr löslich in Alkohol, krystallisirt sie aus demselben in schönen, kurzen, farblosen Nadeln; Schmp. 277°. J. T. St. nennt sie Anhydrotolylketamin und gibt ihr die Formel:



$$C^6H^4\langle{}^{NH}_{N}\rangle C_C^6H^4_CO_C^6H^4_C\langle{}^{NH}_{N}\rangle C^6H^4.$$

Ihr Chlorhydrat, $C^{28}H^{18}N^4O\ 2HCl$, krystallisirt mit 2 Mol. H^2O in sehr leicht löslichen, langen, haarfeinen Nadeln. Chloroplatinat, $(C^{28}H^{18}N^4O\ 2HCl) + PtCl^4$, ist ein hellgelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 383. 2) Berl. Ber. 11, 293.

Digitized by Google

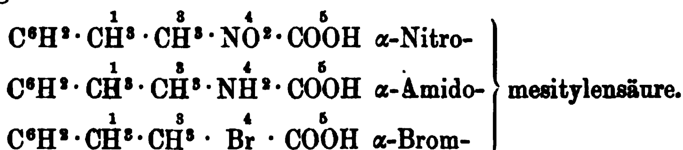
Mesitylensäure. Ueber Nitro-, Amido- und Brommesitylensäuren berichtet H. J. Schmitz [1]). Mesitylensäure wurde nitrirt. Es entstanden zwei isomere Nitromesitylensäuren. α und β. Beide wurden durch Krystallisation ihrer Bariumsalze von einander getrennt. Das leichter lösliche Bariumsalz liefert die α-Säure. α-Nitromesitylensäure schmilzt bei 210—212°; bildet aus heissem Wasser krystallisirt lange, farblose Nadeln, aus Alkohol und Aether grössere Krystalle, anscheinend des triklinen Systems. Bariumsalz + $4H^2O$. Ca-salz und Mg-salz wasserfrei. Aethyläther, Tafeln, Schmp. 64—65°. β-Nitromesitylensäure hat zwei Schmelzpunkte, 167—168° und 214—220,5°. Erhitzt man die aus Alkohol krystallisirte Säure, so beginnt sie bei 214° zu schmelzen und ist erst bei 220° ganz flüssig; lässt man sie dann erstarren, was bei 162—161° eintritt, so schmilzt sie beim nochmaligen Erhitzen bei 167—168°. Lässt man dagegen vollständig erkalten, so zeigt die Säure nachher wieder den höheren Schmelzpunkt. Die β-Säure ist identisch mit der von Fittig [2]) bei der Darstellung der Mesitylensäure seiner Zeit als Nebenproduct erhaltenen Säure. (Krystallmessung, monoklines System, siehe Abh.). Ba-salz + $4H^2O$; Ca-salz + $6H^2O$. Aethyläther, Schmp. 72°, Nadeln oder Prismen. Beide Nitrosäuren wurden reducirt und so α-Amidomesitylensäure, Nadeln, Schmp. 186—187° und β-Amidomesitylensäure, Schmp. 235°, erhalten. Ferner wurden aus den beiden Amidosäuren nach der Griess'schen Reaction Brommesitylensäuren dargestellt. Die α-Brommesitylensäure schmilzt bei 146—147°; lässt man die geschmolzene Säure langsam erkalten, so erstarrt sie bei 131° und schmilzt dann von Neuem erwärmt bei 137—138° wieder. Auch hier ist die niedrig schmelzende Modification die labile. Ba-salz + $4H^2O$, monokline Krystalle (Messung s. Abh.); Ca-salz + $2H^2O$, Nadeln. β-Brommesitylensäure schmilzt bei 214—215°; monokline Krystalle (Messung s. Abh.). Ba-salz wasserfrei. Beide Bromsäuren entstehen auch aus Mesitylensäure und Brom und werden durch ihre Ba-salze von einander getrennt. Das leichter lösliche Ba-salz ist das der α-Säure, welche auch in grösserer Menge entsteht als die β-Säure, welche letztere mit der von Fittig und Storer [3]) schon beschriebenen Säure identisch ist. Aus den beiden Amidomesitylensäuren wurden durch Destillation über Kalk zwei Xylidine dargestellt. Das aus der α-Amidosäure entstehende α-Xylidin ist identisch mit dem von A. W. Hofmann [4]) und von Wroblewski [5]) neuerdings beschriebenen α-Xylidin. Es siedet bei 212°. Das Chlorhydrat des

1) Ann. Ch. **193**, 160.
2) Ann. Ch. Ph. **141**, 149; **147**, 48.
3) Ann. Ch. Ph. **147**, 8.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 264.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 340.

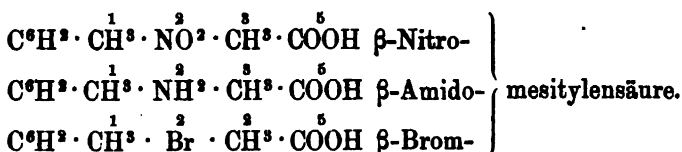
Digitized by Google

α-Xylidins ist dimorph und bildet Prismen oder Tafeln (beide monoklin, Messung s. Abh.).; Nitrat, Tafeln. Acetverbindung, breite, flache Nadeln, Schmp. 127°. Das β-Xylidin aus β-Amidomesitylensäure siedet bei 216°; farbloses Oel, färbt sich am Lichte dunkel. Chlorhydrat, Blättchen, monoklin (Messung s. Abh.).

Die Constitution der obigen Verbindungen geht aus Versuchen von Wroblewski [1]) und A. W. Hofmann [2]) hervor. Wroblewski erhielt durch Austausch der NH^2-gruppe im α-Xylidin gegen Brom ein Bromxylol, welches mit Jodmethyl und Natrium Pseudocumol gab. Daraus folgt die Formel $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (3) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$; ferner hat Wr. aus der Acetverbindung des α-Xylidins ein mit dem vorigen isomeres Bromxylol dargestellt, welches mit Jodäthyl und Natrium symmetrisches Dimethyläthylbenzol gab, woraus durch Oxydation Mesitylensäure gebildet werden konnte. Aus diesem letzteren Versuch folgt, dass das Xylol, von welchem Wr. ausgegangen war, m-Xylol war. Sodann hat Hofmann sein α-Xylidin aus p-Toluidin mit Methylalkohol erhalten. Aus diesen Beobachtungen ergeben sich nun folgende Formeln:



und weiter:



Die vorliegenden Versuche zeigen nun, dass bei der directen Substitution das eintretende Bromatom oder die Nitrogruppe vorzugsweise zwischen Methyl und Carboxyl treten, denn die α-Verbindungen entstehen hiebei in grösserer Menge. Führt man aber Brom oder NO^2 zuerst in das Mesitylen ein und oxydirt dann, so entstehen vorwiegend die β-Verbindungen.

Zu dieser Abhandlung bemerkt O. Jacobsen [3]), dass die β-Nitromestylensäure (aus Mesitylensäure), welche von der gleichzeitig gebildeten α-Nitrosäure mit Hülfe ihres schwer löslichen Bariumsalzes getrennt worden war, bei 179° schmelze, wie diess schon Geibel angegeben hatte. Die Säure konnte sowohl aus Wasser,

1) Berl. Ber. 9, 497; Jahresb. f. r. Ch. 1876, 364.
2) Berl. Ber. 9, 1295.
3) Berl. Ber. 11, 2052.

Digitized by Google

wie auch aus Alkohol (von 50—60%) umkrystallisirt werden, ohne dass sich ihr Schmelzpunkt änderte. Als man sie aber aus absolutem Alkohol umkrystallisirte, erhielt man eine Substanz, welche genau bei 223° schmolz. Ein auffallendes Erweichen gieng dem Schmelzen nur voraus, wenn nicht ganz absoluter Alkohol beim Umkrystallisiren angewendet worden war oder wenn man eine Spur der aus Wasser abgeschiedenen Säure zugesetzt hatte. Die hoch schmelzenden Krystalle erstarrten bei 220°, die nieder schmelzende Säure bei 170°. Wird die hoch schmelzende Substanz mit Wasser gekocht, so entsteht wieder die bei 179° schmelzende Säure. Im Uebrigen bestätigt O. J. die Angaben von Schmitz, gibt nur noch den Schmelzpunkt der α-Amidomesitylensäure zu 190° an. Aus dieser α-Amidomesitylensäure hat O. J. ferner die schon lange bekannte Oxymesitylensäure dargestellt (siehe unter Oxysäuren).

Propylbenzoësäure. E. Paternó reklamirt die Priorität bez. der Entdeckung dieser Säure gegen H. Körner (siehe pag. 334).

Methylbenzylessigsäure. Aus Benzylacetessigester hat M. Conrad[2]) durch successive Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl Methylbenzylacetessigester, $CH^3{-}CO{-}C\begin{array}{l}CH^3\\ C^7H^7\\ COOC^2H^5\end{array}$, dargestellt; farblose, angenehm aromatisch riechende, bei 287° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. 1,046 bei 23° gegen Wasser von 17,5°. Gibt beim Kochen mit höchst concentrirter, wässeriger Kalilauge das Kaliumsalz der Methylbenzylessigsäure, woraus diese als bei 34° schmelzende und bei 275° siedende, krystallinische in heissem Wasser etwas leicht lösliche Masse gewonnen wird. Silbersalz ist krystallinisch. Das lösliche Natriumsalz gibt mit $CaCl^2$ und $BaCl^2$ keine Niederschläge, wohl aber mit Zink- und Kupfersalzlösungen. Der Methylbenzylessigsäurebenzylester, $C\begin{array}{l}CH^3\\ C^7H^7\\ COOC^7H^7\end{array}$, aus dem K-salz der Methylbenzylessigsäure und Benzylchlorid in Alkohol, ist eine farblose, bei 332° siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

Der Aethylbenzylacetessigester, $CH^3{-}CO{-}C\begin{array}{l}C^2H^5\\ C^7H^7\\ COOC^2H^5\end{array}$, aus Natriumbenzylacetessigester und Aethyljodid, ist eine farblose, bei 295—298° siedende Flüssigkeit, Benzylacetsuc-

1) Berl. Ber. 11, 2033; Gaz. chim. it. 8, 507; vrgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1877, 394.

2) Berl. Ber. 11, 1055.

cinsäureester, $C \begin{cases} CH^2_COOC^2H^5 \\ C^7H^7 \\ CO_CH^3 \\ COOC^2H^5 \end{cases}$, aus Acetsuccinsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorür, siedet unzersetzt bei 310°; spec. Gew. 1,088 bei 15° gegen Wasser von 16,5°.

In einer ausführlichen Mittheilung beschreiben M. Conrad und W. R. Hodgkinson [1]) die Einwirkung des Natriums auf Essigsäurebenzylester. Ihren früheren Angaben [2]) ist nachzutragen, dass sich hiebei nicht nur Hydrozimmtsäurebenzylester, sondern, durch Einwirkung von Natrium hierauf entstanden, auch zimmtsaures Natrium und Toluol gebildet haben. Die letztere Reaction stellen Verff. durch die folgende Gleichung dar: $C^6H^5_CH^2_CH^2_COO_CH^2C^6H^5 + Na = C^6H^5_CH{=}CH_COONa + C^6H^5_CH^3 + H$. Die früher vermuthete Bildung von Hydrozimmtsäure bei dieser Reaction hatte nicht stattgefunden, und die für diese Säure gehaltene Substanz war nur unreine Zimmtsäure, deren Entstehung einestheils durch die Einwirkung des Natriums auf dem Ester, anderntheils aber durch Zersetzung dieses Ersteren beim Destilliren in Zimmtsäure und Toluol erklärt wird. In der That wurde auch stets beobachtet, dass der Ester bei der Destillation eine schwach saure Reaction annimmt. Der Verseifung durch Alkalien widersteht der Ester.

Ferner haben Verff. die Einwirkung des Natriums auf Benzylpropionat oder Propionsäurebenzylester studirt. Das Benzylpropionat wurde durch Erhitzen von Natriumpropionat mit Alkohol und Benzylchlorid dargestellt und bildet eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte nicht erstarrt; Sdp. 219—220°; spec. Gew. 1,036 bei 16,5° gegen Wasser von 17,5°. Wird dieser Aether mit Natrium bis 130° erhitzt, so beginnt plötzlich heftige Reaction, alles Natrium wird gelöst, gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoff. Wasser schied aus der Reactionsmasse ein Oel ab, welches destillirt wurde. Es ging zunächst wenig Toluol über, dann der bei 320—325° siedende **Benzylpropionsäurebenzylester** oder Phenylbuttersäurebenzylester, $C^6H^5_CH^2_CH^2_CH^2_COOC^7H^7$. Die Reaction war also wie bei dem Benzylacetat verlaufen. Der neue Aether erstarrt in der Kälte nicht; spec. Gew. 1,044 bei 16,5° gegen Wasser von 16,5°. Die wässerige Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit Aether vollständig von dem Phenylbuttersäurebenzylester befreit worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert; es schied sich Propionsäure und eine ölförmige Säure ab, welche nach Ueberführung in Barytsalz die bei 82° schmelzende Phenylcro-

---

1) Ann. Ch. 191, 298. 2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 388.

Digitized by Google

tonsäure liefert. Das phenylcrotonsaure Barium, $(C^{10}H^9O^2)^2$ Ba + $2^1/_2 H^2O$, bildet Blättchen oder federartige Krystalle; bei 140° verlieren die Krystalle ihren Glanz, da H^2O entweicht. Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag. Kaliumsalz krystallisirt in Prismen, ist schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich. Die wässerige Lösung gibt mit $CaCl^2$, $BaCl^2$ und $ZnSO^4$ weisse, krystallinische, mit $CuSO^4$ einen blaugrünen Niederschlag. Phenylcrotonsäuredibromid, $C^{10}H^{10}O^2Br^2$, krystallisirt und schmilzt bei 135°. Aus dem Benzylpropionsäureester und Natrium konnte diese Phenylcrotonsäure gleichfalls dargestellt werden. Natriumamalgam und Wasser führen die Säure in die ölförmige Phenylbuttersäure über. Dass bei Einwirkung von Na auf Buttersäurebenzylester Phenylvaleriansäurebenzylester (spec. Gew. 1,027 bei 17,5° gegen Wasser von 17,5°) entsteht, ist schon früher mitgetheilt worden. Der Siedepunkt des Buttersäurebenzylesters wird nun zu 238—240° angegeben, spec. Gew. 1,016 bei 16° gegen Wasser von 17,5°. Der Phenylvaleriansäureester wird wie der Phenylbuttersäureester und Phenylpropionsäureester abgeschieden, nämlich durch Zusatz von Wasser zu der alkalischen Reactionsmasse, wobei neben ihm noch Toluol und unverändertes Benzylbutyrat gleichzeitig abgeschieden werden. Die wässerige Lösung wird nun angesäuert und liefert dann eine Abscheidung von Buttersäure und Phenylangelicasäure, $C^6H^5_C^4H^6_COOH$. Die letzte Säure schmilzt bei 82°, ist verschieden von der von Perkin[1]) dargestellten Phenylangelikasäure, zeigt aber denselben Schmelzpunkt wie die von Fittig und Bieber[2]) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Butyrylchlorid erhaltene Phenylangelicasäure.

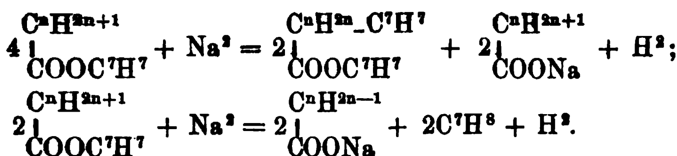
Zum Beschlusse ihrer Abhandlung geben Verff. noch folgende Zusammenstellung:

	Spec. Gew.	Beobachtungstemperatur	Sdp.
Benzylacetat	1,057	16,5°	206°
Benzylpropionat	1,036	16,5°	220°
Benzylbutyrat	1,016	16°	238°
Benzylisobutyrat	1,016	18°	228°
Phenylpropionsäurebenzylester,	1,074	21°	290°
Phenylbuttersäurebenzylester	1,046	16°	320—325°
Phenylvaleriansäurebenzylester	1,027	16°	320—340°
Phenylisovaleriansäurebenzylester	1,028	18°	330°.

Für die in der Abhandlung beschriebene Reaction stellen Verff. folgendes allgemeine Schemata auf:

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 421. 2) Zeitschr. Ch. 1869, 332.

Digitized by Google



$$4\,\begin{matrix}C^nH^{2n+1}\\|\\COOC^7H^7\end{matrix} + Na^2 = 2\,\begin{matrix}C^nH^{2n}_C^7H^7\\|\\COOC^7H^7\end{matrix} + 2\,\begin{matrix}C^nH^{2n+1}\\|\\COONa\end{matrix} + H^2;$$

$$2\,\begin{matrix}C^nH^{2n+1}\\|\\COOC^7H^7\end{matrix} + Na^2 = 2\,\begin{matrix}C^nH^{2n-1}\\|\\COONa\end{matrix} + 2C^7H^8 + H^2.$$

Einwirkung von Natrium auf den Benzyläther der Isobuttersäure: W. R. Hodginson [1]). Der Aether war dargestellt durch mehrtägiges Erhitzen von isobuttersaurem Kalium mit $C^6H^5_CH^2Cl$ in alkohol. Lösung, und ist eine bei 228° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Spec. Gew. 1,016 bei 22°, verglichen mit Wasser von 17,5°. Natrium erzeugt unter Wasserstoffentwicklung Benzyldimethylbenzylacetat, $\begin{matrix}C^6H^5_CH^2\diagdown\\CH^3-C_COOC^7H^7\\CH^3\diagup\end{matrix}$ (zwischen 280 und 285° siedende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, spec. Gew. bei 18° 1,0285), isobuttersaures Natrium, neben benzoësaurem Salz, Toluol und anderen secundären Producten.

Mehrbasische Säuren.

Antony Guyard [2]) beschreibt einige **Synthesen der Phtalsäure** (und des Fluoresceïns). 1) Salicylsäure, Blutlaugensalz und Schwefelsäure oder 2) Salicylsäure, Ameisensäure und Schwefelsäure werden mit einander erhitzt und geben Phtalsäure (Synthesen aus Salicylsäure und CO). 3) Resorcin, Ameisensäure und Schwefelsäure geben beim Erhitzen Fluoresceïn (Synthese aus Resorcin und CO). 4) Resorcin, Salicylsäure und Oxalsäure erhitzt man mit Glycerin und erhält entweder Phtalsäure oder Fluoresceïn. 5) Man erhitzt Benzoësäure mit Natriumbicarbonat und Resorcin und erhält Fluoresceïn. 6) Benzylchlorid und Hexachloräthan erhitzt man mit Salpetersäure und erhält Phtalsäure. Die letztere Reaction hält A. G. nur für theoretisch interessant.

Löslichkeit der Phtalsäure (E. Bourgoin [3]).

100 Theile Aether	lösen bei 15°	0,679	Theile Phtalsäure
» » Alkohol (90%)	» » »	10,478	» »
» » abs. Alkohol	» » »	9,156	» »

Folgende **substituirte Phtalanile** hat S. Gabriel [4]) dargestellt: p-Chlorphenylphtalimid, $C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N_C^6H^4Cl$, aus

1) Ch. Soc. J. 1878, I, 495.
2) Bull. soc. chim. 29, 247.
3) Bull. soc. chim. 29, 246; Ann. chim. phys. [5] 18, 405.
4) Berl. Ber. 11, 2260.

Digitized by Google

p-Chloranilin und Phtalsäureanhydrid (beim Erhitzen), lange, feine, seideglänzende Nadeln; Schmp. 194—195°. p-Bromphenylphtalimid, aus p-Bromanilin; Nadeln; Schmp. 203—204°. p-Jodphenylphtalimid, aus p-Jodanilin; Nadeln; Schmelzp. 227—228°. m-Nitrophenylphtalimid, aus m-Nitranilin; Nadeln; Schmp. 242—243°. o-Phtalimidobenzoësäure, $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N_C^6H^4COOH$, aus Anthranilsäure, gelbliche, breite Prismen; Schmp. 217°; Silbersalz, pulveriger Fällung, scheint beim Calciniren Phtalanil zu liefern. m-Phtalimidobenzoësäure, aus m-Amidobenzoësäure, kugelige Krystallaggregate oder haarfeine Nadeln; Schmp. 275,5—276°. Diphtalimidodibromdiphenyl, $\begin{matrix} C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N_C^6H^3Br \\ | \\ C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N_C^6H^3Br \end{matrix}$, aus Dibrombenzidin und Phtalsäureanhydrid, sehr schwer lösliche, krystallinische Verbindung; Schmp. 300—301°. Aus Benzidin und Phtalsäureanhydrid entsteht ein sehr schwer löslicher, hoch schmelzender Körper, wahrscheinlich Diphtalimidodiphenyl.

Nitrophtalsäuren. Wie O. Müller [1]) fand, entstehen beim Nitriren der Phtalsäure durch Salpeter-Schwefelsäure in Wasserbadhitze zwei isomere Nitrophtalsäuren in annähernd gleichen Mengen. Die schon länger bekannte, in Prismen krystallisirende Nitrosäure ist leicht rein zu erhalten; schwer dagegen die in Nadeln krystallisirende, leichter lösliche Isonitrophtalsäure, da sie die Eigenschaft besitzt, mit der beim Nitriren der Phtalsäure gleichzeitig entstehende Pikrinsäure zusammenzukrystallisiren. Durch Auslesen der Krystalle, nachherige Ueberführung in das schwer lösliche Bariumsalz und Zersetzen dieses Salzes durch Salzsäure erhält man die Isosäure rein, als eine schwach gelbliche, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die sehr leicht von Wasser, Alkohol und Aether gelöst wird, aber nicht von Benzol; Schmp. 160°; zerfällt bei 165° in ihr Anhydrid und Wasser. Bariumsalz, $C^8H^3(NO^2)O^4Ba + 2H^2O$, mikroskopische, glänzende Blättchen. Silbersalz, $C^8H^3(NO^2)O^4Ag^2$, weisslicher Niederschlag, in Wasser unlöslich, löslich in Wasser, welches ein wenig Ammoniak enthält; aus solcher Lösung krystallisirt das Silbersalz in farblosen Nadeln. Aethylester, $C^8H^3(NO^2)O^4(C^2H^5)^2$, aus freier Säure, Alkohol und Salzsäuregas leicht sich bildend, ist krystallinisch und schmilzt bei 32°. Die Bildung dieses Esters unterscheidet die Isonitrosäure scharf von der prismatischen Nitrosäure, denn letztere lässt sich überhaupt nicht auf diese Weise

1) Berl. Ber. **11**, 393, 992, 1191.

Digitized by Google

rein darstellen. Leitet man Salzsäure in eine alkoholische Lösung der prismatischen Nitrophtalsäure, so entsteht ein Oel, welches bei 295° fast constant siedet, aber zum grössten Theil aus dem sauren Ester der Nitrophtalsäure besteht. Um zu dem neutralen Ester zu gelangen, lässt man Jodäthyl auf nitrophtalsaures Silber einwirken und erhält ihn so leicht als einen farblosen, krystallinischen, bei 43° schmelzenden Körper [1]). Die Angabe Faust's, dass sich beim Reduciren der Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure CO^2 abspalten soll, wird von O. Miller nicht bestätigt. O. M. zeigt, dass die gewöhnliche Nitrophtalsäure zuerst ein Zinndoppelsalz in farblosen oder schwach gelblichen, mehr oder weniger langen Nadeln, oder nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in hellbraunen, glänzenden, rhombischen Tafeln liefert von der Formel $C^8H^5(NH^2)O^4 HCl + SnCl^2 + 2H^2O$. Wird die Lösung dieser Zinnverbindung durch H^2S von Zinn befreit, so liefert sie beim Eindampfen das Chlorhydrat der m-Amidobenzoësäure. Auch aus der Isonitrophtalsäure erhält man nicht direct m-Amidobenzoësäure, sondern erst beim Eindampfen der von Zinn befreiten sauren Lösung. Auf Grund dieser Beobachtungen ist O. Müller der Ansicht, dass die von A. Baeyer beschriebene Oxyphtalsäure [2]) nicht der prismatischen, sondern der Isonitrophtalsäure entspreche. O. M. hat den bei 32° schmelzenden Isonitrophtalsäureester reducirt und so den bei 95° schmelzenden, aus Alkohol in kurzen Prismen krystallisirenden Isoamidophtalsäureester erhalten, der identisch mit Baeyer's »Amidophtalsäureester«, bei Behandlung mit Kaliumnitrit Baeyer's Oxyphtalsäure gibt.

Ad. Claus und O. May [3]) bestätigen die Bildung zweier isomeren Nitrophtalsäuren beim Nitriren der Phtalsäure und möchten sich das Recht reserviren, über die Azosäuren aus Nitrophtalsäuren zu arbeiten.

Sulfaminisophtalsäuren siehe bei Oxydicarbonsäuren und p. 327.

Oxysäuren.

Monoxysäuren.

John William [4]) hat eine **synthetische Salicylsäure** mit der natürlichen, d. h. aus Gaultheriaöl dargestellten verglichen und mehrere Unterschiede beobachtet und glaubt die Ursache derselben in dem Gehalt der synthetischen Salicylsäure an einer andern Säure

1) Siehe hierüber Faust, Zeitschr. Ch. 1869, 107; Ann. Ch. Ph. **160**, 56; Baeyer, Jahresb. f. r. Ch. 1877, 396.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 397.
3) Berl. Ber. **11**, 762.
4) Ph. Z. Russl. **17**, 533; Arch. Pharm. [3], **13**, 446.

Digitized by Google

gefunden zu haben, über welch letztere jedoch keine weiteren Angaben gemacht werden.

Die **Löslichkeit der Salicylsäure** hat A. Bourgoin [1]) untersucht.

100 Theile Aether	lösen bei 15°	50,47	Theile Salicylsäure
» » Alkohol (90%)	» » »	11,70	» »
» » abs. Alkohol	» » »	10,08	» »

Die Löslichkeit in Wasser wird durch die Gleichung:

$$x = 0{,}002\ (x^2 + 10y + 750)$$

ausgedrückt, worin x die in 1000 Theilen gelöste Menge Salicylsäure in Grammen und y Centigrade der Temperatur bis 35° inclus. bedeutet. Ueber 35° kommt die folgende Gleichung in Anwendung:

$$6x = 4y^3 + 15y^2 + 143y + 798,$$

worin x = 20 p (p = das in 1000 Gr. H^2O gelöste Gewicht in Gr.) und $y = \frac{t^0 - 45}{5}$ (t^0 = Temperatur) bedeutet.

Nach Versuchen von H. Ost [2]) lösen sich bei 0° je ein Theil **Salicylsäure** in 1050—1100, Benzoësäure in 640, p-Oxybenzoësäure in 580 und Oxybenzoësäure in 265 Thln. Wasser. Alle vier Säuren, am auffallendsten die Salicylsäure gebrauchen zum vollständigen Auskrystallisiren aus verdünnten Lösungen beim Erkalten viel längere Zeit, als aus concentrirten, was durch zahlreiche Versuchsresultate belegt wird. In viel geringerem Grade zeigt sich diese Erscheinung bei Kalisalpeter, Kaliumchlorat und Kochsalz, und nur dann, wenn die Krystallausscheidung eine geringe ist.

Krystallform der Salicylsäure (A. Sadebeck) [3]).

Ueber die physiologische Wirkung der Salicylsäure: Ch. Livon und J. Bernard [4]), Ed. Heckel [5]), Blanchier und Bochefontaine [6]), H. Kolbe [7]), Byasson [8]).

Ueber **Salicylsäurelösungen** berichtet G. Vulpius [9]). Die Abh. enthält approximative Angaben über Löslichkeit der Salicylsäure in Alkohol, Aether, Chloroform, Olivenöl und Glycerin, ferner die Bemerkung, dass Lösungen der Salicylsäure in Borax, Ammoniumacetat, Melasse etc., wie sie häufig zu therapeutischem Gebrauche empfohlen werden, keine oder nur wenig freie Salicylsäure enthalten. Zu dem gleichen Resultate bez. der Lösung von Salicylsäure in Bo-

1) Bull. soc. chim. **29**, 246; Ann. chim. phys. [5], **18**, 405; [5], **15**, 161; Compt. rend. **87**, 62.
2) J. pr. Ch. **17**, 228.
3) Pogg. Ann. [2], **5**, 574.
4) Compt. rend. **87**, 218.
5) Compt. rend. **87**, 613.
6) Compt. rend. **87**, 657.
7) J. pr. Ch. **17**, 347.
8) Arch. Pharm. [3], **13**, 447 aus Journ. Pharm. Chim. [4], **27**, 45.
9) Arch. Pharm. [3], **12**, 137.

Digitized by Google

raxlösungen kommt E. Jahns [1]). Demselben ist es gelungen, aus Borax, Salicylsäure und Wasser ein Salz darzustellen, welches aus $2C^7H^6O^3 + BO^2Na - H^2O$ besteht. Er ist geneigt, dieses Salz nach folgender Formel constituirt zu betrachten: $C^6H^4\langle{COONa \atop O\text{-}B(OH)\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}COOH}$, und das er bordisalicylsaures Natrium nennt. Dieses Salz entsteht auch aus salicylsaurem Natrium (1 Mol.), Salicylsäure (1 Mol.) und Borsäure (1 Mol.), wenn man dieselben in concentrirter Lösung kocht, oder auch aus Borax (1 Mol.), Natriumcarbonat (1 Mol.) und Salicylsäure (8 Mol.). Das Salz stellt weisse, undurchsichtige Krusten dar, aus warzig oder sphärisch gruppirten undeutlichen Krystallen bestehend, ist leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und an diesen namentlich keine Salicylsäure abgebend. Die heisse wässerige Lösung schmeckt stark bitter, reagirt sauer und bräunt Curcumapapier; durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt; Essigsäure zersetzt nicht, Salzsäure aber scheidet Salicylsäure ab. Kaltes Wasser scheidet etwas Salicylsäure aus, löst aber im Uebrigen das unzersetzte Salz. Ein bordisalicylsaures Kalium, ${C^6H^4(COOK)O \atop C^6H^4(COOH)O}\rangle BOH$, auf analoge Weise wie das Natriumsalz dargestellt, ist diesem ähnlich; ebenso ein analoges Ammoniumsalz. Das entsprechende Magnesiumsalz krystallisirt mit $10\,H^2O$ in durchsichtigen Krystallen, deren Grundform eine verlängerte sechsseitige Tafel ist. Kaltes Wasser zersetzt dieses Salz reichlicher als die andern unter Abscheidung von Salicylsäure. Ebenso verhält sich das Calciumsalz, welches dem Magnesiumsalz im Aussehen ähnlich, auch mit $10\,H^2O$ krystallisirt. Die Lösung des Na-salzes gibt mit Ba-, Blei- und Silbersalzen Fällungen, nicht aber mit Zink- und Quecksilbersalzen. Versuche, Salze von der Formel $C^6H^4\langle{O(BO^2) \atop COOM}$ und $\left(C^6H^4\langle{COOM \atop O}\right)^2 B(OH)$ zu erhalten, haben die gewünschten Resultate ergeben, sind aber noch nicht abgeschlossen. Im Anschluss an diese Mittheilung spricht Verf. die Ansicht aus, dass der Borsäureweinstein analog dem oben beschriebenen Natriumsalz constituirt sei und wahrscheinlich die Formel $B(OH)\langle{O \atop O}\rangle C^2H^2\langle{COOK \atop COOH}$ habe.

Aus einer mit überschüssiger Salicylsäure versetzten Lösung von Natriumsalicylat scheiden sich schöne, grosse Krystalle eines sauren salicylsauren Natriums, $C^7H^5NaO^3 + C^7H^6O^3$, aus. Dieselben lassen sich aus Alkohol umkrystallisiren, werden aber von

1) Arch. Pharm. [3], 12, 212.

reinem Wasser sofort unter Abscheidung von Salicylsäure zersetzt (E. Hoffmann[1]). Ueber Darstellung des neutr. salicylsauren Natriums berichtet Kennedy[2]).

Darstellung des salicylsauren Zinks (Vigier)[3]). Salicylsäure wird mit überschüssigem Zinkoxyd und Wasser digerirt. Aus der Lösung krystallisirt in Nadeln ein Salz, $(C^7H^5O^3)^2Zn + 3H^2O$, welches bei 100° 10 %, bei 150° 15 % H^2O verliert. Dampft man seine Lösung so weit ab, dass das Wasser zur Lösung nicht mehr ausreicht, so fällt basisches Zinksalicylat als weisses, leichtes Pulver aus.

Nach Rogers[4]) soll beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine Lösung von Salicylsäure in Essigsäure eine Dichlorsalicylsäure vom Schmp. 240° entstehen. Von R. wurden ein Ba-salz + H^2O, ein K-salz und ein Cu-salz beschrieben. Edgar Smith[5]) erhielt beim gleichen Versuche Monochlorsalicylsäure von Hübner und Brenken[6]), Schmp. 172°, und Dichlorsalicylsäure, Schmp. 214°. Im Verein mit John Macintosh hat E. J. S. die **Monochlorsalicylsäure** untersucht und daraus: Li-salz + $2H^2O$, Blättchen; K-salz, Nadeln; Na-salz, gelbe Nadeln; Methylester, Nadeln, Schmp. 48°; Aethylester, Nadeln, Schmp. 149°. Acetäther, $C^6H^3Cl\begin{cases}OH\\COOC^2H^3O\end{cases}$ (?), Nadeln, Schmp. 149°; Amid, $C^6H^3Cl(OH)(CONH^2)$, nadelartige Krystalle, Schmp. 222—223°; Nitroamid, $C^6H^2(NO^2)Cl(OH)(CONH^2)^2$, gelbe Nadeln, Schmp. 192°; Kaliumnitroamid, $C^6H^2(NO^2)Cl(OK)(CONH^2)$, gelbe Nadeln; Bariumnitroamid, dicke, blutrothe Nadeln, dargestellt.

Aus der Dichlorsalicylsäure, Schmp. 214°, hat E. J. S. dargestellt: Ba-salz + $3H^2O$, farblose Nadeln; K-, Na-, Pb- und Mg-salz wasserfrei; Methylester, Nadeln, Schmp. 142°; Aethylester, Nadeln, Schmp. 47°; Isobutylester, Schmp. 188°; Amid, Nadeln, Schmp. 209°.

J. Griess[7]) zeigt, dass Uramidosalylsäure beim Nitriren nur eine Dinitrouramidosalylsäure gibt, welche wie die früher beschriebenen[8]) 4 isomeren Dinitrouramidobenzoësäuren beim Kochen mit Wasser in Nitramidobenzoësäure überführt wird, nach der Gleichung:



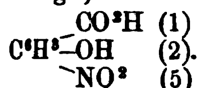
$$C^8H^6N^4O^7 + 2H^2O = C^7H^6N^2O^4 + CO^2 + NH^3 + NO^3H.$$

Die aus Dinitrouramidosalylsäure entstehende ε-Ni-

1) Arch. Pharm. [3], 12, 226.
2) Arch. Pharm. [3], 18, 446.
3) Ph. Z. Russl. 17, 79; Arch. Pharm. [3], 18, 448; aus Journ. de Pharm. et Chimie.
4) Inaug.-Diss., Göttingen 1875.
5) Berl. Ber. 11, 1225.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 326.
7) Berl. Ber. 11, 1729.
8) Liebig, Jahresber. f. 1872, 724.

Digitized by Google

troamidobenzoësäure schmilzt bei 265—270° (unter geringer Zersetzung). Bariumsalz, $[C^6H^3(NO^2)(NH^2)CO^2]^2Ba + 3H^2O$, wohlausgebildete, orangegelbe, rhombische Säulen. Die Säure gibt beim Kochen mit Kalilauge eine **ε-Oxynitrobenzoësäure**, feine, weisse Nadeln, Schmp. 228°, identisch mit der von Hall und Wattenberg[1]) aus Salicylsäure dargestellten α-Nitrosalicylsäure,



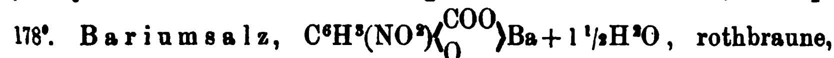
$$C^6H^3 \begin{cases} CO^2H & (1) \\ OH & (2). \\ NO^2 & (5) \end{cases}$$

Ebenso wie die ε-Nitroamidobenzoësäure hat P. G. nun auch die früher von ihm als α- und γ-Nitroamidobenzoësäure beschriebenen Säuren in Oxynitrobenzoësäuren übergeführt. α-Oxynitrobenzoësäure, honiggelbe, dicke Prismen oder Nadeln; Schmp. 169°; gibt mit Eisenchlorid schwach rothbraune Färbung; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das etwas über 100° entweicht. Bariumsalz,



$C^6H^3(NO^2)\left\langle{COO \atop O}\right\rangle Ba + 6H^2O$, gelbrothe, wohlausgebildete Prismen.

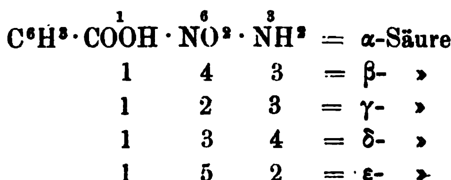
γ-Oxynitrobenzoësäure, gelblichweisse Blättchen, Schmp. 178°. Bariumsalz,



$C^6H^3(NO^2)\left\langle{COO \atop O}\right\rangle Ba + 1^1/_2H^2O$, rothbraune,

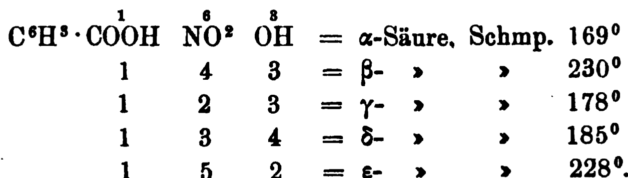
rhombische Blättchen. Die Säure schmeckt süss. Zum Schluss gibt P. Gr. folgende Zusammenstellung:

Nitroamidobenzoësäuren:



	1	6	3		
C^6H^3 ·	COOH ·	NO^2 ·	NH^2	=	α-Säure
	1	4	3	=	β- »
	1	2	3	=	γ- »
	1	3	4	=	δ- »
	1	5	2	=	ε- »

Oxynitrobenzoësäuren:



	1	6	3				
C^6H^3 ·	COOH	NO^2	OH	=	α-Säure,	Schmp.	169°
	1	4	3	=	β- »	»	230°
	1	2	3	=	γ- »	»	178°
	1	3	4	=	δ- »	»	185°
	1	5	2	=	ε- »	»	228°.

Sämmtliche Nitroamidobenzoësäuren wurden durch Eliminiren von NH^2 und Ersatz durch H in Nitrobenzoësäuren überführt; es wurden erhalten:

o-Nitrobenzoësäure	aus	α- und γ-Nitroamidosäure	
m- »	»	δ- und ε-	»
p- »	»	β-	»

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 304; 1877, 367, 368, 512.

Digitized by Google

Die ε-Nitroamidobenzoësäure liefert bei Reduction eine in g[...] ausgebildeten Prismen krystallisirende Diamidobenzoësäur[e], welche mit der früher α-Diamidobenzoësäure[1]) genannt[en] Säure identisch ist und p-Phenylendiamin liefert.

Trisulfooxybenzoësäure (M. Kretschy)[2]). Oxybenz[oë]säure wurde mit Vitriolöl, wasserfreier Phosphorsäure und wass[er]freier Schwefelsäure in Röhren auf 250° C. durch 5—6 Stunden [er]hitzt. Nach dem Erkalten war der Röhreninhalt rothbraun, [...] flüssig, bisweilen von einer beweglicheren Schichte schwefliger Sä[ure] überlagert. An der Röhrenwand haftete ein anscheinend krysta[lli]nischer Belag, der seiner geringen Menge halber nicht näher unt[er]sucht werden konnte. Die Röhren waren jedesmal stark angegri[ffen]. Beim Oeffnen derselben entstömten beträchtliche Mengen schwefl[iger] Säure, doch war der Druck im Rohre meist mässig. Der Röh[ren]inhalt wurde in wenig Wasser gegossen, hierauf unter Wasser[...] anhaltend gekocht, dann von Schwefelsäure und Phosphorsäu[re be]freit, indem man mit $CaCO^3$ sättigte und die Kalksalzlösung [...] wiederholtes Eindampfen und Auflösen vom Gyps befreite. Diese [Lö]sung gibt mit basisch essigsaurem Blei einen voluminösen Nie[der]schlag, welcher wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser sich g[ut] waschen und zur Darstellung der freien Säure verwenden lässt. [Die] freie Säure blieb nach monatelangem Stehen über Schwefelsä[ure] flüssig; sie hat das Aussehen eines honiggelben Syrupes, schmec[kt] bitter und ist äusserst hygroskopisch. Bei 100° C. getrocknet, g[ab] sie Wasser ab und behielt dann eine Zeit lang constantes Gewic[ht]; weiter bei 100° getrocknet, nahm sie an Gewicht etwas zu und sp[al]tete endlich Schwefelsäure ab. Die mit vieler Vorsicht ausgefüh[rte] Analyse der bei 100° C. getrockneten freien Säure lässt anneh[men], dass dieselbe bei 100° noch vier Moleküle Wasser zurückhalte. D[ie] freie Säure und ihre Salze geben, mit einem Tropfen Eisenchlo[rid] versetzt, eine intensiv carminrothe Farbe, welche durch Zusatz v[on] etwas kohlensaurem Natron verschwindet. Basisches Bleisal[z], $[C^6H(SO^3)^3O(CO^2)]^2Pb^5 + 6H^2O$. Wurde der Röhreninhalt mit kohle[n]saurem Blei abgesättigt und der Niederschlag in der Kochhitze au[s]gezogen, so erhielt man ein Filtrat, in dem wasserhelle, etwa centi[]meterlange Nadeln anschossen, einzeln oder in Büschelform. Sie si[nd] lufttrocken opak, weiss. Das lufttrockene Salz verlor sein Krysta[ll]wasser bei 235°. Neutrales Bleisalz, $C^6H(SO^3)^3(CO^2)Pb^2O$ $+ 8H^2O$, zufällig erhalten durch partielle Ausfällung des basische[n] Salzes mittelst Schwefelwasserstoff. Beim Filtriren vom Schwefelbl[ei] krystallisirte fast sofort das ganze Filtrat in Form seideglänzende[r]

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 388. 2) Wien. Ber. 77, II, 193; Berl. Ber. 11, 85[...]

Digitized by Google

wasserheller Nadeln von radiärer Anordnung. Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser bei 203° und bräunen sich über 210° erhitzt. Neutrales Kalisalz, $C^6H(SO^3K)^3(CO^2K)OH + 2H^2O$, lange Nadeln. Basisches Kalisalz, $C^6H(SO^3K)^3(CO^2K)(OK) + 2H^2O$, Prismen mit rhombischem Querschnitte, wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehörig. Das lufttrockene Salz verliert sein Krystallwasser bei 225°. Saures Kalisalz, $C^7H^3S^3O^{12}K^3 + C^7H^2S^3O^{12}K^4 + 7H^2O$. Cadmiumsalz, $C^6H(SO^3)^3(CO^2)Cd^2OH + 3H^2O$. Kupfersalz, bei 225° getrocknet, $C^6H(SO^3)^3(CO^2)Cu^2OH$. Barytsalz, $C^6H(SO^3)^3(CO^2)Ba^2OH$. Erhitzt man die Lösung des neutralen Salzes mit überschüssigem, kohlensauren Baryt auf längere Zeit zum Kochen, so tritt eine eigenthümliche Zersetzung ein; dem kohlensauren Baryt ist ausser etwas ausgeschiedenem, neutralen Salze eine beträchtliche Menge SO^4Ba beigemengt, und die Flüssigkeit enthält dann vorzugsweise disulfooxybenzoësauren Baryt. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Alkohol und krystallisirt das herausgefallene Pulver aus Wasser um. Geringe Mengen von unzersetztem, trisulfosaurem Salze scheiden sich beim Concentriren zuerst ab und werden durch Filtration entfernt. Aus der Lösung krystallisiren dann fast farblose Schuppen und Lamellen des Salzes $[C^6H^2(SO^3)^2(CO^2)OH]^2Ba^3 + 8H^2O$. Beim Schmelzen mit KOH wird die Trisulfosäure fast vollständig verbrannt. Brom wirkt nicht substituirend, treibt aber SO^3H-gruppen aus.

Oxytoluylsäuren. Die auf pag. 335 beschriebenen Oxyaldehyde sind sämmtlich durch Oxydation in wässeriger Lösung nur schwierig in die zugehörigen Säuren zu überführen. Tagelanges Kochen mit Silberoxyd liefert noch das beste Resultat. Leichter lassen sich, wie ein Versuch mit dem Acet-p-homo-o-oxybenzaldehyd gezeigt hat, die acetylirten Oxyaldehyde durch Chamäleon oxydiren. Am glattesten werden sie oxydirt durch Schmelzen mit Kalihydrat. F. Tiemann und C. Schotten [1]). Auf diese Weise sind die unten beschriebenen Oxytoluylsäuren erhalten.

Oxytoluylsäuren aus o-Kresol. 1) o-Homosalicylsäure, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ COOH & (3)\end{cases}$, aus o-Homo-o-oxybenzaldehyd ist β-Kresotinsäure, Schmp. 159°. 2) o-Homo-p-oxybenzoësäure, $C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ COOH) & (5)\end{cases}$, aus o-Homo-p-oxybenzaldehyd, krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist schwach fleischroth gefärbten Nadeln, mit $^1/_2$ Mol. H^2O; wenig löslich in kaltem Chloroform, mehr in siedendem, sowie in kaltem Wasser,

1) Berl. Ber. 11, 776.

Digitized by Google

leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Eisenchlorid gibt keine Reaction. Verliert bei 100° ihr Wasser; Schmp. 172—173°.

Oxytoluylsäuren aus m-Kresol. 1) m-Homosalicylsäure, $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (3) \\ COOH & (2 \text{ oder } 4) \end{cases}$, aus m-Homo-o-oxybenzaldehyd, ist γ-Kresotinsäure, Schmp. 173°. 2) m-Homo-p-oxybenzoësäure, $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (3) \\ COOH & (6) \end{cases}$, aus m-Homo-p-oxybenzaldehyd, krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. H^2O in kleinen Nadeln; Schmp. 177—178°; gibt keine Eisenchloridreaction.

Oxytoluylsäure aus p-Kresol, p-Homosalicylsäure, $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (4) \\ COOH & (5) \end{cases}$, aus p-Homo-o-oxybenzoësäure ist α-Kresotinsäure, Schmp. 151°.

Die drei genannten Homosalicylsäuren besitzen fast folgende Eigenschaften: Sie lösen sich alle nur sehr schwierig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiren sie in blendend weissen Nadeln. Mit Eisenchlorid geben sie die bekannte Salicylsäurereaction. In genau mit Ammoniak neutralisirten Lösungen der drei Säuren bringt $BaCl^2$ keinen Niederschlag hervor, mehr Ammoniak und Erwärmen bewirkt die Fällung basischer Salze. Kupfersulfat fällt gelbgrüne, krystallinische, neutrale Kupfersalze, in Ammoniak mit dunkelgrüner Farbe löslich. Silbernitrat erzeugt weisse, in Ammoniak lösliche, Bleiacetat weisse, in Essigsäure lösliche Fällungen.

Die beiden Homo-p-oxybenzoësäuren sind in kaltem Wasser wenig, in Chloroform noch weniger löslich, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Neutrale Ba- und Ca-salze sind löslich und geben mit Ammoniak keine basischen Salze. Kupfersulfat gibt in neutraler Ammoniaklösung blaugrüne Niederschläge; ist mehr Ammoniak vorhanden, so fallen basische Kupfersalze, die in Ammoniak mit blauer Farbe löslich sind. Silberfällung ist in Wasser etwas löslich.

Zum Schluss ihrer Mittheilung bemerken Verff. noch, dass die seither β-Kresotinsäure [1]) genannte Substanz eine Mischung von o-Homosalicylsäure mit p-Homosalicylsäure sei, welche bei 115—118° schmelze. Diess Gemisch ist in heissem Wasser viel leichter löslich als jede der beiden reinen Säuren. Ferner glauben die Verff. der

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 283.

Digitized by Google

m-Homosalicylsäure die Formel $C^6H^3\begin{array}{ll}CH^3 & (1)\\ OH & (3)\\ COOH & (4)\end{array}$ geben zu dürfen, da Jacobsen diese Säure neuerdings in Oxyterephtalsäure verwandelt hat. Sodann bemerken sie gelegentlich einer Zusammenstellung der Oxytoluylsäuren, dass die von Flesch [1]) aus Camphertbiocymol dargestellte, bei 202—203° schmelzende Säure eine Homo-m-oxybenzoësäure sein werde und dass sie der Formel $C^6H^3\begin{array}{ll}CH^3 & (1)\\ OH & (2)\\ COOH & (4)\end{array}$ entspreche, sodann dass die von Jacobsen beschriebene Oxytoluylsäure wahrscheinlich nicht, wie Jacobsen meint, nach der Formel $C^6H^3\begin{array}{ll}CH^3 & (1)\\ OH & (4)\\ COOH & (2)\end{array}$ constituirt sei, da sie mit Eisenchlorid eine violette Färbung gebe.

Oxytoluylsäure, $C^6H^3\begin{array}{ll}CH^3 & (1)\\ COOH & (3)\\ OH & (4)\end{array}$, hat O. Jacobsen [2]) beim Schmelzen von m-Xylenol (1. 3. 4) mit KOH erhalten. Schmp. 149°. Ba-salz + $2H^2O$. Gibt mit conc. Salzsäure erhitzt bei 180—185° p-Kresol, mit Aetzkalk destillirt jedoch o-Kresol. Gibt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung. Die Säure ist identisch mit der von Engelhardt und Latschinoff [3]) aus p-Kresol nach der Kolbe'schen Reaction erhaltenen Säure. Neben dieser Oxytoluylsäure entsteht o-Phenoldicarbonsäure [4]) oder α-Oxyisophtalsäure, Schmp. 283—285°. Es werden beschrieben: Na-, Ba-, Cd-, Co-, Cu- und Ag-salz. Methyläther, Schmp. 96°; Aethyläther, Schmp. 52°; Amid, Schmp. 250°. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure tritt erst gegen 180° Zersetzung ein, wobei $2CO^2$ abgespalten werden. Eine isomere Oxytoluylsäure und zwar die zuletzt von Schotten aus m-Homo-o-oxybenzaldehyd erhaltene m-Homosalicylsäure (siehe oben) erhielt Jacobsen [5]) neben Burkhardt's Oxyterephtalsäure [6]) beim Schmelzen von p-Xylenol mit KOH. O. J. gibt dieser Oxytoluylsäure die Formel $C^6H^3\begin{array}{ll}CH^3 & (1)\\ OH & (3).\\ COOH & (4)\end{array}$ Dieselbe Säure erhielt O. J. auch durch Schmelzen von Thymol mit KOH. Den Schmelzpunkt findet er bei 177°. Mit Salzsäure erhitzt lieferte sie m-Kresol. Die von Fit-

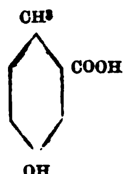
---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 328.
2) Berl. Ber. **11**, 374.
3) Zeitschr. Ch. 1869, 622.
4) Ost, Jahresber. f. r. Ch. 1876, 292; 1877, 407; Reimer u. Tiemann, ib. 1877, 408, 410.
5) Berl. Ber. **11**, 570.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 407.

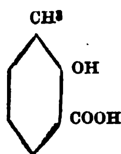
Digitized by Google

tica [1]) beschriebene Oxytoluylsäure möchte O. J. aus der Reihe der reinen chemischen Verbindungen streichen. Aus o-Xylenol erhielt O. J. eine bei 198° schmelzende, mit Eisenchlorid sich färbende Säure, welcher er die Formel $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ COOH & (2) \\ OH & (4) \end{cases}$ zuschreibt.

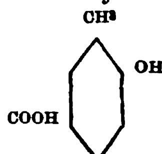
Es sind somit mit Sicherheit bekannt sechs Oxytoluylsäuren:



Schmp. 198°
aus o-Xylenol



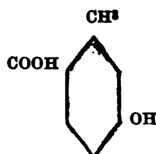
Schmp. 159°
β-Kresotinsäure



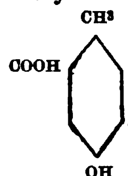
Schmp. 172—173°
aus p-Homo-p-oxybenzaldehyd aus o-Kresol [2]).



Schmp. 177—178°
aus p-Xylenol,
Thymol und m-Kresol
(γ-Kresotinsäure)



Schmp. 173°
aus m-Kresol



Schmp. 151°
aus p-Kresol,
(α-Kresotinsäure).

Für die Säure von Fittica (Schmp. 183—184°) aus Amido-p-toluylsäure bliebe noch die Formel (CH³, OH, COOH) übrig, wenn diese nicht der von Flesch [3]) aus Sulfotoluylsäure (aus Thiocymol) dargestellten Säure zugetheilt werden muss. Die Säure von Flesch schmilzt bei 202—203°. Zu diesem Resultate bez. der Säure von Flesch gelangten E. v. Gerichten und W. Rössler [4]).

Verff. haben gefunden, dass Flesch's Oxytoluylsäure, sowohl aus Chlortoluylsäure [5]), als auch aus Bromtoluylsäure (Schmp. 204°) [6]), sowie aus der Nitrotoluylsäure (Schmp. 190°),

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 397.

2) Eine Säure vom Schmp. 169—170° (uncorr.) hat Ira Remsen (Berl. Ber. 11, 462) durch Schmelzen von p-Sulfamintoluylsäure (Jahresber. f. r. Ch. 1877, 387) mit KOH erhalten.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 328.

4) Berl. Ber. 11, 366, 705, 1586.

5) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 385.

6) Die Brom-p-toluylsäure war durch Oxydation von Bromcymol erhalten.

Digitized by Google

von welcher auch Fittica ausgieng, entsteht. Fittica's Säure ist sonach zu streichen. Sodann haben Verff. diese Oxytoluylsäure genauer untersucht. Sie schmilzt (corr.) bei 206—207°; ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Gibt mit Eisenchlorid keine Reaction. Bleisalz + $2H^2O$; Ca-salz + $4H^2O$; Aethyläther, Schmp. 74—75°; Dimethyläther, Nadeln. Gibt mit kochender Kalilauge Methyloxytoluylsäure, $C^6H^3(OCH^3)(CH^3)(COOH)$, sublimirbare Nadeln; Schmp. 156°; Ba-salz + $4H^2O$. Die Flesch'sche Oxytoluylsäure wird beim Erhitzen mit conc. Salzsäure selbst bei 240° noch nicht zersetzt. Bei Destillation des K-salzes mit Aetzkalk bildete sich o-Kresol.

Unter dem Namen Melilotol beschreibt T. L. Phipson [1]) eine flüssige Verbindung, die er durch Destillation von Melilotus officinalis (die Pflanze wird zur Zeit der Blüthe gepflückt) mit Wasserdämpfen erhalten hat. Die Verbindung ist der Formel $C^{18}H^{16}O^3$ entsprechend zusammengesetzt; mit Kalilauge erhitzt geht sie in **Melilotsäure** über.

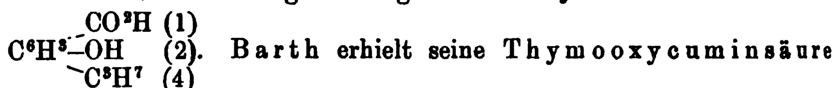
Einer ausführlichen Abhandlung von O. Jacobsen [2]), über welche im nächsten Jahrgange berichtet werden wird, entnimmt Verf. jetzt schon in einer kurzen Mittheilung [3]) folgende Angaben. Mesitylensulfosäure gibt beim Schmelzen mit KOH **Oxymesitylensäure** (Fittig und Hoogewerff) [4]), diese wird durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200—300° unter CO^2-abspaltung in m-Xylenol, $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, verwandelt und liefert beim Schmelzen mit KOH zunächst Oxyuvitinsäure und zuletzt Oxytrimesinsäure. Das von Fittig und Hoogewerff für Xylenol gehaltene, aus Mesitylensulfosäure beim Schmelzen mit KOH neben Oxymesitylensäure entstehende Phenol ist Mesitol von Biedermann und Ledoux. Dieses Mesitol geht beim längeren Schmelzen mit KOH in Oxymesitylensäure über. Die Oxymesitylensäure ist demnach $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (3) \\ OH & (4) \\ COOH & (5) \end{cases}$, was durch ihre Bildung aus α-Amidomesitylensäure (siehe pag. 344) bestätigt wird.

Ueber **Oxycuminsäuren** liegen Mittheilungen von O. Jacobsen [6]), L. Barth [7]) und E. Paternó und G. Mazzara [8]) vor. Jacobsen erhielt eine Isooxycuminsäure beim Schmelzen

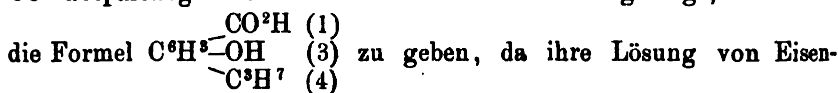
1) Compt. rend. **86**, 830.
2) Ann. Ch. **195**, 265.
3) Berl. Ber. **11**, 2052.
4) Ann. Ch. Ph. **150**, 333.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 287.
6) Berl. Ber. **11**, 1061.
7) Berl. Ber. **11**, 1571; s. auch Berl. Ber. **11**, 567; Wien. Anz. 1878, 165.
8) Gaz. ch. it. **8**, 389.

Digitized by Google

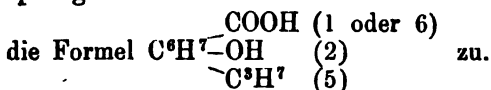
von Carvacrol mit KOH. Flache Nadeln oder kurze Blättchen, wasserfrei; Schmp. 93°; in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich. Ba-, Ca- und K-salz krystallisiren. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Säure intensiv rothviolett. Bei 190° wird sie durch Salzsäure zersetzt. Hierbei, sowie beim Erhitzen der freien Säure auf 235—238° bildet sich neben CO^2 m-Oxypropylbenzol, Sdp. 228°, krystallinisch, Schmp. 26°; Ba- und Na-salz krystallisiren. Bromproduct des Phenols flüssig. O. J. gibt seiner Oxycuminsäure die Formel



$C^6H^3 \begin{cases} CO^2H & (1) \\ OH & (2) \\ C^3H^7 & (4) \end{cases}$. Barth erhielt seine Thymooxycuminsäure neben Oxybenzoësäure und Oxyterephtalsäure und einer als Thymolsäure bezeichneten Verbindung, beim Schmelzen von Thymol mit KOH; farblose Nadeln; Schmp. 143° oder 141°. Es werden beschrieben: neutr. Na-salz, basisches und neutr. Ba-salz, Cd-salz. Aethyläther, Prismen, Schmp. 73—75°. Bromproduct $C^{10}H^{10}Br^2O^3$, krystallinisch. Versuche zur Feststellung der Constitution gaben keine entscheidenden Resultate. Ein Phenol konnte durch einfache CO^2-abspaltung nicht erhalten werden. L. B. ist geneigt, der Säure



die Formel $C^6H^3 \begin{cases} CO^2H & (1) \\ OH & (3) \\ C^3H^7 & (4) \end{cases}$ zu geben, da ihre Lösung von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Eine dritte als Cumophenolcarbonsäure bezeichnete Oxycuminsäure erhielten Paternó und Mazzara beim Einleiten von CO^2 in auf 145—150° erwärmtes, mit Natrium vermischtes Cumophenol [1]. Diese Säure bildet glänzende Tafeln, Schmp. 120,5°; ihre Lösung wird mit Eisenchlorid violettblau. Beschrieben werden Ba-, Pb- und Ag-salz. PCl^5 erzeugt mit der Säure ein Chlorid, welches von Wasser wieder in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Dieser Säure kommt wohl



die Formel $C^6H^7 \begin{cases} COOH & (1 \text{ oder } 6) \\ OH & (2) \\ C^3H^7 & (5) \end{cases}$ zu.

Malvern W. Iles und Ira Remsen [2] haben **α-Phenoldicarbonsäure** (α-Oxyisophtalsäure) aus einer Sulfaminisophtalsäure durch Schmelzen mit KOH erhalten. Die Sulfaminisophtalsäure, Schmp. 282—284°, entstand durch Oxydation der p-Sulfamintoluylsäure [3] (Schmp. 247,5°, nicht wie früher angegeben 235°). Aus einer späteren Mittheilung von Malvern W. Iles und I. Remsen [4] ist zu ersehen, dass diese

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 266.
2) Berl. Ber. 11, 579.
3) Berl. Ber. 11, 464; vgl. auch Jahresb. f. r. Ch. 1877, 386.
4) Berl. Ber. 11, 888.

Digitized by Google

p-Sulfamintoluylsäure aus dem bei 137° schmelzenden Xylolsulfamin entsteht und nicht aus einem bei 110° schmelzenden, wie früher angegeben worden war. Ueber eine Oxyisophtalsäure s. pag. 327.

Dioxysäuren.

Auf eine wesentlich theoretische Betrachtungen enthaltende Abhandlung von F. Tiemann [1]), über die Glieder der **Protocatechureihe,** muss verwiesen werden. F. T. gibt zunächst eine Zusammenstellung vieler von ihm und Andern dargestellten Verbindungen, die auf den Typus Protocatechusäure, theils als homologe Substanzen, theils als phenolätherartige Derivate der Protocatechusäure zu beziehen sind, und macht auf einige Beziehungen unter den Schmelzpunkten dieser Verbindungen aufmerksam, sodann bespricht er die Constitution des Eugenols und des Coniferylalkohols. Ausserdem sind folgende thatsächliche Angaben der Abhandlung zu entnehmen: F. T. hat Propionanhydrid und Natriumpropionat auf Vanillin einwirken lassen, jedoch ohne entscheidendes Resultat. Es scheint sich eine m-methoxylirte, p-hydroyylirte Phenylcrotonsäure gebildet zu haben. Sodann gibt F. T. an, bei Oxydation von Phenol Oxalsäure, Ameisensäure und CO^2, nie aber Essigsäure erhalten zu haben, ferner dass Zimmtalkohol beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure, spec. Gew. 1,96, auf 180—200° Toluol, Phenylpropylen und ein, nicht näher untersuchtes, Gemisch von Alkyljodiden liefere, schliesslich, dass beim Erhitzen von Coniferylalkohol mit Jodwasserstoff nicht, wie früher vermuthet, Protocatechusäure und Brenzcatechin entstehen, sondern dass statt beider wahrscheinlich Homobrenzcatechin entstehe. Die Bildung eines Dioxyphenylpropylens aus Coniferylalkohol, welche theoretisch zu erwarten gewesen wäre, konnte noch nicht nachgewiesen werden. In welchem Zusammenhange diese Versuche mit den erörterten theoretischen Fragen stehen, ist in der Abh. nachzusehen.

Piperonylsäure [2]) haben J. Jobst und O. Hesse [3]) in der Cotorinde [4]) nachgewiesen. — Kaliumsalz: enthält 1 Mol. Krystallwasser. Natriumsalz: $C^8H^5O^4Na \cdot H^2O$, kleine, äusserst leicht in Wasser lösliche Prismen. Ammoniumsalz: in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen. Bariumsalz: $(C^8H^5O^4)^2Ba \cdot H^2O$.

1) Berl. Ber. **11,** 659.
2) Fittig und Mielck, Zeitschr. f. Chem. 1869, 326.
3) Berl. Ber. **11,** 1031.
4) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 533.

Digitized by Google

Calciumsalz: $(C^8H^5O^4)^2Ca \cdot 3H^2O$, bei 15° in 161 Th. H^2O löslich. Eisenoxydsalz: hellbrauner, flockiger Niederschlag. Kupfersalz: $(C^8H^5O^4)^2Cu \cdot H^2O$, grüner, krystallinischer Niederschlag, der durch kochendes Wasser in freie Säure und das basische Salz $(C^8H^5O^4)^2Cu + CuO^2H^2$ zerlegt wird. Bleisalz, $(C^8H^5O^4)^2Pb \cdot H^2O$, weisser, krystallinischer Niederschlag. Silbersalz, $C^8H^5O^4Ag$, lichtbeständig. Chininsalz, $C^8H^6O^4 \cdot C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2O$, weisse, warzenförmige Krystallgruppen. Conchininsalz, amorpher, harziger Niederschlag. Aethyläther, $C^8H^5O^4C^2H^5$, leichtbewegliche, stark brechende Flüssigkeit, riecht nach Fruchtäthern. — Bezüglich der Entstehung der Protocatechusäure aus Piperonylsäure vgl. die Abhandlung. — Kocht man Piperonylsäure längere Zeit mit Salpetersäure, so entsteht, wie F. und M. gezeigt haben, Oxalsäure und Kohlensäure; kocht man nur wenige Minuten mit conc. NO^3H, so entstehen hauptsächlich Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin.

Die Nitropiperonylsäure, $C^8H^5(NO^2)O^4$ (Methylennitroprotocatechusäure), krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen und bei 172° schmelzen. Gibt mit Fe^2Cl^6 keine Färbung. Löst sich in KOH oder NaOH gelb; die Lösung färbt sich beim Stehen braunroth, beim Kochen blutroth. Zinn und Salzsäure führen in eine Amidverbindung über, die durch Fe^2Cl^6 blauviolett gefärbt wird. — Kaliumsalz, $C^8H^4NO^2O^4K \cdot {}^1/_2H^2O$. Kupfersalz, $(C^8H^4NO^2O^4)^2Cu \cdot 4H^2O$. Bleisalz, $(C^8H^4NO^2O^4)^2Pb \cdot H^2O$ und Silbersalz, $C^8H^4NO^2O^4Ag$.

Methylenmononitrobrenzcatechin, $C^7H^5(NO^2)O^2$, krystallisirt aus Wasser in blassgelben, sublimirbaren Nadeln vom Schmp. 148°. Gibt mit Fe^2Cl^6 keine Färbung und löst sich nicht in kalter Natronlauge; beim Erwärmen mit letzterer entsteht eine blutrothe Lösung.

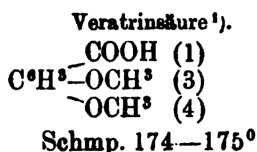
Methylendinitrobrenzcatechin, $C^7H^4(NO^2)O^2$, entsteht, wenn die Säure in abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Gleicht dem vorigen in seinem Verhalten zu Fe^2Cl^6 und NaOH; bildet gelbe Blättchen oder Prismen vom Schmp. 101°.

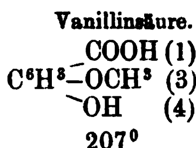
Protocatechusäureäther. Kaeta Ukimori Matsmoto[1]) stellt die bekannten Aether der Protocatechusäure zusammen und ergänzt die Liste derselben noch durch einige neu dargestellten Verbindungen.

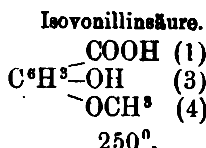
---

1) Berl. Ber. **11,** 122. Auf die vollständige Zusammenstellung der Literatur über diesen Gegenstand sei verwiesen.

Digitized by Google







1 Theil Säure wird gelöst				
bei 14°	von 2100—2150	von 850—860	von 1650—1700	Thl. H^2O
» 100°	» 160—165	» 39—40	» 155—160	» »

Es werden Versuche der Methylirung der Protocatechusäure beschrieben, wobei die Methyläther der drei Säuren entstehen. Die Entmethylirung der Veratrinsäure (durch Erhitzen mit Salzsäure) führt zunächst zur Isovanillinsäure. (Gute Darstellung.) Aus den Säuren wurden die Methyl- und Aethyläther dargestellt, welche jedoch nur zum Theil neu sind[2]).

Veratrinsäuremethyläther, aus Veratrinsäure, Methylalkohol und HCl, oder aus Vanillinsäure, CH^3J und Kali, schmilzt bei 59—60°. Sdp. ca. 290°. Aethyläther schmilzt bei 43—44°, Sdp. 295—296°.

Vanillinsäuremethyläther, Schmp. 62—63°; Sdp. 285—287°. Aethyläther, Schmp. 44°; Sdp. 291—293°.

Isovanillinsäureäther sind noch nicht rein erhalten worden.

Protocatechusäuremethyläther, aus Säure, Methylalkohol und Salzsäure, von P. J. Meyer[3]), schmilzt bei 134,5°; gibt mit Eisenchlorid grüne Färbung. Aethyläther, Schm. 133—134°.

Acetvanillinsäure, Schmp. 142°.

Acetisovanillinsäure, Schmp. 206—207°, glänzende Schuppen.

Veratrinsäure liefert beim Nitriren mit Salpetersäure, spec. Gew. 1.25, hauptsächlich Nitroveratrinsäure, gelbe Nadeln, ohne charakteristischen Schmelzpunkt, neben etwas Nitroveratrol (Mononitrodimethylbrenzcatechin), $C^6H^3(NO^2)(OCH^3)^2$, Nadeln, Schmp. 95—96°. Rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugten nur Trinitroveratrol (Trinitrodimethylbrenzcatechin), $C^6H(NO^2)^3(OCH^3)^2$, weisse, glänzende Prismen, Schmp. 144—145°. (S. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 285.)

Nitroveratrinsäuremethyläther, $C^6H^2(NO^2)(OCH^3)^2COOCH^3$, durch Aetherificiren der Nitroveratrinsäure erhalten, Nadeln, Schmp. 143—144°. Aethyläther, sowohl durch Nitriren des Veratrin-

1) Krystallisirt bald mit, bald ohne 1 Mol. H^2O.

2) Bez. der literarischen Nachweise vgl. d. Abhandl.

3) Privatmittheilung an Verf.

Digitized by Google

säureäthers, als auch durch Aetherificiren der Nitroveratrinsäure erhalten, perlmutterglänzende, platte Prismen, Schmp. 99—100°. (S. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 285.)

Nitroacetvanillinsäure, $C^6H^2(NO^2)(OCH^3)(OC^2H^3O)COOH$, Schmp. 181—182° (s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 285), geht mit Kalilauge gekocht in Nitrovanillinsäure (Nadeln, die bei 210° sich zu zersetzen beginnen, ohne zu schmelzen) über.

Nitroacetisovanillinsäure, aus Acetisovanillinsäure, glänzende Nadeln, Schm. 168—169°, gibt mit Kalilauge Nitroisovanillinsäure, glänzende Nadeln, Schmp. 172—173°.

Isonitrodimethylprotocatechusäuremethyläther (Isonitroveratrinsäuremethyläther) aus Nitrovanillinsäure, CH^3J und KOH, harte, glänzende Nadeln, Schm. 127—128°; gibt mit Kalilauge Isonitrodimethylprotocatechusäure (Isonitroveratrinsäure), Nadeln, Schmp. 200—202°. Die Nitrosäuren geben bei der Reduction sehr leicht zersetzliche Amidoverbindungen, ebenso die Acetderivate dieser Nitrosäuren. Aus den Nitroäthern liessen sich jedoch Amidoverbindungen rein gewinnen.

Amidoveratrinsäureäthyläther, $C^6H^2(NH^2)(OCH^3)^2COOC^2H^5$, farblose Nadeln, Schmp. 88—89°.

Bromveratrinsäure, $C^6H^2Br(OCH^3)^2COOH$, aus Veratrinsäure und Brom (schon von Kölle[1]), jedoch nicht rein dargestellt); Nadeln, Schmp. 183—184°, (neben Dibromdimethylbrenzcatechin entstehend (s. p. 311 dieses Bandes), gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat Gallussäure.

Bromacetvanillinsäure, $C^6H^2Br(OCH^3)(OC^2H^3O)COOH$, aus Acetvanillinsäure und Brom, glänzende Prismen, Schmp. 165—167°; gibt mit kochender Kalilauge Bromvanillinsäure, glänzende Nadeln, $C^6H^2Br(OCH^3)(OH)COOH + H^2O$; bei 110° getrocknet Schmp. 192—193°. Wird Bromvanillinsäure mit CH^3J und KOH erhitzt, so entsteht der Methyläther der Bromveratrinsäure, woraus durch Verseifen die oben beschriebene Bromveratrinsäure gebildet wird.

In der Absicht, Nitroprodukte der Protocatechusäure zu erzeugen, liess Max Gruber[2]) salpetrige Säure auf eine Lösung von Protocatechusäure in wasserhaltigem Aether einwirken. Es gelang auch in der That, eine Reihe von Nitroprodukten zu erhalten, ausserdem entstand aber ein Oxydationsprodukt, eine stickstofffreie, sehr sauerstoffreiche und unbeständige, nicht mehr aromatische Säure. Salpetrige Säure wird von der ätherischen Protocatechusäurelösung absorbirt. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelroth, und die Temperatur steigt

---

1) Ann. Ch. Ph. **159**, 241. 2) Wien. Ber. **77**, II. 188.

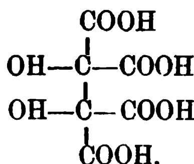
Digitized by Google

langsam auf den Siedepunkt des Aethers, wesshalb man mit Eis kühlen muss. Mit dem überschüssigen Gase entweichen Stickoxyd und Kohlensäure. Die Reaction verläuft sehr ruhig, und sobald die Flüssigkeit mit dem Gase nahezu gesättigt ist, sistirt man die Zuleitung. Schüttelt man nun die ätherische Lösung mit Wasser, so geht die neugebildete Säure und einer der entstandenen Nitrokörper in das Wasser, während zwei Nitrokörper im Aether verbleiben. Fügt man nun zur rothgefärbten, stark sauren, wässerigen Ausschüttlung kohlensaures Natron, so fällt noch vor der völligen Neutralisation das saure Natronsalz der Säure als schwerer, pulverig-krystallinischer, weisser, in Wasser beinahe unlöslicher Niederschlag heraus. Auf dem Platinblech erhitzt, bräunt er sich und verbrennt unter Verbreitung eines caramelartigen Geruches. Die freie Säure daraus darzustellen, gelang bis jetzt nicht, da sie das Eindampfen nicht verträgt und in Aether so schwer löslich ist, dass sie bei der ersten Ausschüttlung aus dem Aether vollständig in Wasser übergeht. Auch mit anderen Lösungsmitteln die Säure der wässerigen Lösung zu entziehen, misslang. Durch Versetzen der Lösung des Natronsalzes in Salpetersäure mit Barytwasser, Auswaschen und Lösen des erhaltenen, voluminösen Niederschlages in Salpetersäure und erneute Fällung mit Ammoniak erhält man ein Barytsalz. Erwärmt man das unlösliche Natronsalz mit Wasser, so entweicht noch unter dem Siedepunkte des Wassers Kohlensäure unter Aufbrausen, und es entsteht das sehr leicht lösliche Natronsalz einer neuen Säure. Die entweichende Kohlensäure beträgt 8,1% der angewendeten Substanz. Die Lösung des neugebildeten Salzes enthält ausserdem kohlensaures Natron. Sie wurde mit essigsaurem Blei gefällt, der entstehende Niederschlag filtrirt, gewaschen und in absolutem Alkohol suspendirt, mit H^2S zerlegt, Beim Verdampfen des Alkohols erhält man die neue Säure in schneeweissen, sternförmig gruppirten, feinen Nadeln. Dieselbe Säure entsteht, wenn man das ursprüngliche Natronsalz rasch auf 130° erhitzt und durch mehrere Stunden bei dieser Temperatur erhält. Es entweicht Wasser und Kohlensäure, und der Rückstand ist in Wasser leicht löslich. Die freie Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und gibt mit den Alkalien leicht lösliche Salze. Das Baryt- und das Kalksalz sind voluminöse, weisse Niederschläge, die sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Das Bleisalz fällt voluminös heraus, wird aber bald zu einem schweren Pulver von mikroskopischen, kurzen und dicken Nadeln, die in Ammoniak löslich sind. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verbrennt unter Ausstossung eines stechenden Geruches. Beim Erhitzen auf 100° gibt sie neuerdings Kohlensäure und Wasser ab, und es scheint eine neue, sauer-

Digitized by Google

stoffärmere Säure zu entstehen, die noch nicht in zur Analyse genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Nach den Analysen könnte das ursprüngliche Natronsalz sein $C^6H^3Na^3O^{10} + 5^1/_2H^2O$, und das Barytsalz $C^6H^2Ba^2O^{10} + 2H^2O$. Das Natronsalz stellte demnach das saure, das Barytsalz, das neutrale Salz, einer Säure $C^6H^6O^{10}$ dar von der Constitution



welche man also als Dicarboxylweinsäure oder als Dioxydimalonsäure bezeichnen könnte. Beim Kochen mit Wasser würde folgende Umsetzung stattfinden: $4(C^6H^3Na^3O^{10}+5^1/_2H^2O)=2C^5H^3Na^3O^8+2C^5H^4Na^2O^8 +Na^2CO^3+3CO^2+22H^2O$. Es würde also ein Gemenge von saurem und neutralem Salz der neuen Säure entstehen. In der That reagirt die wässerige Lösung schwach sauer. Das Gewicht der entweichenden Kohlensäure beträgt nach der Gleichung 8,18%, gefunden wurde 8,12%. Die zweite Säure wäre um ein Molekül Kohlensäure ärmer und hätte die Zusammensetzung: $C^5H^6O^8$.

Mekoninsäure, als deren lactidartiges Anhydrid Beckett und Alder Wright[1]) das Mekonin betrachten und welch' letzterem sie die Formel $C^6H^2 \begin{cases} CH^2 \\ CO \end{cases} O \; (OCH^3)^2$ geben, ist nach Julius Hessert[2]) einbasisch und liefert beim Neutralisiren mit Barytwasser ein gummiartiges Bariumsalz der Formel $C^6H^2 \begin{cases} CH^2OH \\ COOba \\ (OCH^3)^2 \end{cases}$. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich und gibt beim Zersetzen mit einer stärkeren Säure Mekonin. Mit Silbernitrat und Kupferchlorid geben die conc. Lösungen des Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

Nachdem L. Barth[3]) gefunden hatte, dass sowohl Resorcindiäthyläther (Sdp. 235—236° nicht 251° wie früher angegeben), wie auch das durch Zersetzung der Diäthyldioxybenzoësäure mit Kalk entstehende Produkt, beim Erhitzen mit conc. Salzsäure, dieselben Verbindungen geben, wie das Resorcin[4]), und auf Grund einiger anderen älteren Beobachtungen sieht L. B. in der **Dioxybenzoësäure** aus Disulfobenzoësäure die symmetrische Verbindung 1, 3, 5.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876; 287, 386.
2) Berl. Ber. 11, 240.
3) Berl. Ber. 11, 1569, Wien. Anz. 1878, 112.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 255; 1877, 314.

Digitized by Google

Ira Remsen hatte früher[1]) beim Erhitzen von Sulfoxybenzoësäure mit Kalihydrat neben **Protocatechusäure** eine andere Säure erhalten, welche von verschiedenen Chemikern seitdem als isomere Dioxybenzoësäure citirt worden war. Er zeigt jetzt[2]), dass kein Grund vorliegt, diese Säure für eine Dioxybenzoësäure zu halten. Neuere Versuche A. D. Lawrie's haben in dieser Frage jedoch keine weiteren Aufschlüsse gegeben.

Protocatechusäure gibt nach denselben Autoren nicht glatt Substitutionsprodukte. Beim Eindampfen mit Salpetersäure beobachteten Verff. Gasentwicklung und erhielten Pikrinsäure.

α-Homoveratrinsäure (α-Homodimethylprotocatechusäure) $C^6H^3{<}^{(OCH^3)^2}_{CH^2\text{-}COOH}$, haben Ferd. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoto[3]) durch Erhitzen von α-Homovanillinsäure[4]) mit Jodmethyl und KOH dargestellt. Der entstandene Methyläther wurde verseift und das gebildete K-salz durch Schwefelsäure zersetzt. Aus der sauern Lösung wurde die neue Säure durch Aether ausgeschüttelt. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, welche über Schwefelsäure langsam Krystallwasser abgeben und verwittern. Die trockene Säure schmilzt bei 98—99°; bildet leicht übersättigte Lösungen; wird durch conc. Schwefelsäure nicht roth gefärbt.

Diacet-α-homoprotechusäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH^2\text{-}COOH & (1) \\ OC^2H^3O & (3) \\ OC^2H^3O & (4) \end{cases}$, hat Nagajosi Nagai[5]) durch Erhitzen von α-Homoprotocatechusäure[6]) mit Acetanhydrid dargestellt. Mikroskopische Krystalle. In reinem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Schmp. 89—90°. Gibt mit Eisenchlorid keine Reaction. Ein Versuch, durch theilweise Methylirung der α-Homoprotocatechusäure zu einer Isohomovanillinsäure zu gelangen, führte zur Dimethyl-α-homoprotocatechusäure (α-Homoveratrinsäure).

Hydroferulasäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, aus Ferulasäure. Bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen Tafeln; Schmp. 89—90°. Hydroisoferulasäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH & (1) \\ OH & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$, aus Isoferulasäure,

1) Zeitschr. Ch. 1871, 292.
2) Berl. Ber. 11, 238.
3) Berl. Ber. 11, 143.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 406.
5) Berl. Ber. 11, 658.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 406.

Digitized by Google

krystallisirt in dünnen, platten Nadeln, Schmp. 211—212°. Hydrodimethylkaffeesäure, $C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH^2-COOH & (1)\\ OCH^3 & (3)\\ OCH^3 & (4)\end{cases}$, aus Dimethylkaffeesäure, wird durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser in krystallwasserhaltigen, feinen Nadeln gewonnen, welche beim längeren Liegen an der Luft verwittern, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 96—97° schmelzen. Ueber die Salze dieser Säuren vgl. Abh. (Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai [1]).

Trioxysäuren.

Von **Gallussäure** lösen sich bei 15° in 100 Aether 2,5 Theile, in 100 Alkohol (90%) 18,9 Theile und in 100 absol. Alkohol 27,95 Theile (E. Bourgoin) [2]).

Pasquale Freda [3]) macht Mittheilungen über **Tannin**, um dessen Glycosidnatur zu beweisen. H. Schiff [4]) hält diese Versuche nach keiner Richtung für beweiskräftig. Ferner gibt P. Fr. an, durch Behandlung von Gallussäure mit Arsensäure eine von Digallussäure verschiedene krystallinische Substanz erhalten zu haben. H. Schiff erklärt auf Grund sorgfältiger Untersuchung diese Substanz für ein Gemenge und zeigt, dass sie Digallussäure neben anderen Verbindungen enthalte. P. Fr. gibt in einer zweiten Mittheilung [5]) die Richtigkeit des Schiff'schen Einwandes, bezw. der Unreinheit der Substanz zu, behauptet aber bestimmt, »dass Gallussäure durch Arsensäure nicht in Digallussäure verwandelt werde«. H. Schiff [6]) replicirt hierauf und bemerkt, dass er mit Versuchen beschäftigt sei, um die Bedingungen aufzufinden, unter denen Gallussäure durch Arsensäure entweder gar nicht oder doch in anderer Weise umgewandelt würde, als er dies früher angegeben habe.

Ueber Gerbstoff und Gerbstoffbestimmung berichten: Ferd. Jean [7]); B. H. Paul und C. T. Kingzett [8]); Fr. Kathreiner [9]); Josef Maria Eder [10]); E. Perret [11]).

Ellen S. Richards und Alice W. Palmer geben die Formel für **gerbsaures Antimon** als $Sb^2(C^{14}H^8O^9)^3 + 6H^2O$, statt der von Gerland in seiner Methode der Gerbsäurebestimmung benutzten.

1) Berl. Ber. **11**, 650; vergl. auch Art. »Styrolgruppe« dieses Bandes.
2) Bull. soc. chim. **29**, 245; Ann. chim. phys. [5] **18**, 404.
3) Gaz. ch. it. **8**, 9.
4) Gaz. ch. it. **8**, 87; Berl. Ber. **11**, 347.
5) Gaz. ch. it. **8**, 363.
6) Berl. Ber. **11**, 2033 Anmerk.
7) Th. Z. Russl. **17**, 483 aus Zeitschr. d. allg. östreich. Apoth.-Vereins.
8) Monit. scient. [3] **8**, 1055. Ch. Soc. J. Mai 1878.
9) Dingl. pol. J. **227**, 481; **228**, 53.
10) Dingl. pol. J. **229**, 81; 192.
11) Dingl. pol. J. **229**, 400.

Digitized by Google

Alkoholsäuren.

Seinen früheren Angaben über **Phtalsäurealdehyd**[1]), welches nunmehr mit dem Namen **Phtalid** belegt wird, fügt Julius Hessert[2]) noch Folgendes zu: Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich Phtalid nicht. Die entgegenstehende Angabe von Kolbe und Wischin[3]) beruht auf einem Irrthum. Schüttelt man eine warme wässerige Lösung von Phtalid mit Natriumbisulfit, so scheidet sich nach einiger Zeit das Phtalid unverändert in Nadeln aus. Aether entzieht der Masse das Phtalid vollständig. Dem Phtalid gibt J. H. daraufhin die Formel $C^6H^4\left\langle{CH^2 \atop CO}\right\rangle O$, und der in der früheren Mittheilung Phtalylaldehydsäure genannten Säure den Namen Benzol-o-alkoholsäure und die Formel $C^6H^4\left\langle{CH^2OH \atop COOH}\right.$. Letztere wird beim gelinden Erhitzen mit Jodwasserstoff (Sdp. 127°) in o-Toluylsäure verwandelt. Die früher beschriebene Anilinverbindung erhält nunmehr den Namen Phtalidanil und die Formel $C^6H^4\left\langle{CH^2 \atop CO}\right\rangle NC^6H^5$. Durch Kaliumpermanganat wird dieses beim längeren Kochen in Phtalanilsäure überführt. Der als Aldehydalkohol der Phtalsäure bezeichnete amorphe Körper erhält nunmehr den Namen Hydrophtalid und die Formel $C^6H^4\left\langle{CH^2 \atop CHOH}\right\rangle O$.

Eine **Oxypropylbenzoësäure**, $C^6H^4\left\langle{COOH \atop C^3H^6OH}\right.$, hat R. Meyer[4]) durch Oxydation der Cuminsäure mit Kaliumpermanganat erhalten; nebenbei bildete sich eine kleine Menge Terephtalsäure. Die Säure entsteht sehr reichlich. Die Oxypropylbenzoësäure schmilzt bei 155—156° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sublimirt ziemlich schwierig und scheint dabei eine partielle Zersetzung zu erleiden, insoferne das Sublimat unscharf zwischen 146 und 152° schmilzt. In heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem, scheidet sie sich aus einer heissgesättigten Lösung beim Erkalten in dendritischen Krystallen ab; aus verdünnterer Lösung krystallisirt sie in langen, dünnen Prismen. In Alkohol sehr leicht löslich. Wird durch Chromsäuremischung zu Terephtalsäure oxydirt. Ammoniumsalz ist löslich; gibt mit Eisenchlorid keine Reaction. Kupfersalz hellblauer Niederschlag, anfänglich anschei-

1) Jahresber. f. r. Ch, 1877, 360.
2) Berl. Ber. **11**, 237.
3) Zeitschr. Ch. [2] **2**, 315.
4) Berl. Ber. **11**, 1283.

Digitized by Google

nend amorph, wird allmählig mikrokrystallinisch. Bleisalz, amorpher, Silbersalz weisser, krystallinischer Niederschlag. Im Verein mit J. Rosicki[1]) hat R. M. die Oxypropylbenzoësäure weiter untersucht. Zunächst zeigen Verff., dass Cuminsäure aus Cuminol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte sich leicht darstellen lässt. Von den Salzen der Oxypropylbenzoësäure werden beschrieben: Bariumsalz, $(C^{10}H^{11}O^3)^2Ba + H^2O$; Calciumsalz, $(C^{10}H^{11}O^3)^2Ca + 2^1/_2H^2O$. Silbersalz, $C^{10}H^{11}O^3Ag + ^1/_4H^2O$; Kupfersalz, $(C^{10}H^{11}O^3)^2Cu + 3H^2O$. Der Methylester, $(C^{11}H^{11}O^3)CH^3$, bildet weisse Krystalle; Schmp. 53°; Sdp. 254° (uncorr.); derselbe entsteht bei Einwirkung von Salzsäuregas auf methylalkoholische Lösung von Oxypropylbenzoësäure. Kocht man Oxypropylbenzoësäure mit verdünnter Salzsäure, so geht sie in die Allylbenzoësäure oder Propenylbenzoësäure, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\C^3H^5\end{matrix}\right.$ über. Diese Säure ist in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem so gut wie gar nicht löslich; auch die Salze sind meist schwer löslich. Die neue Säure schmilzt bei 160—161°. Kupfersalz, $(C^{10}H^9O^2)^2Cu + 7H^2O$; Bariumsalz, $(C^{10}H^9O^2)^2Ba + H^2O$, weisse, glänzende Blättchen; Ammoniumsalz, $(C^{10}H^9O^2)NH^4$, durchsichtige, wasserhelle Tafeln. Höchst bemerkenswerth ist, dass sich die Oxypropylbenzoësäure auch nicht durch Erhitzen mit Alkoholen ätherificiren lässt; stets findet Wasseraustritt statt, und so erhielten Verff. beim Erhitzen von Oxypropylbenzoësäure mit Methylalkohol den Methylester der Propenylbenzoësäure. Eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüssigen ätherischen Flüssigkeit, welche bei Verseifung eine Säure vom Schmelzpunkt der Oxypropylbenzoësäure lieferte, wurde neben viel Propenylbenzoësäuremethylester erhalten, als oxypropylbenzoësaures Silber mit CH^3J erhitzt wurde. In Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung steht die Thatsache, dass sowohl Acetylchlorid wie Acetanhydrid auf Oxypropylbenzoësäure nur wasserentziehend wirken und anstatt Acetyl an Stelle des alkoholischen Hydroxylwasserstoffs einzuführen, nur Propenylbenzoësäure erzeugen. Das Calciumsalz der Oxypropylbenzoësäure lieferte bei der trockenen Destillation mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe, welche sich mit Brom direct verbanden, deren Hauptmenge bei 140—150° destillirte, die aber nicht näher untersucht wurden; nebenbei bildete sich eine kleine Menge p-Diphenylbenzol. Kocht man Oxypropylbenzoësäure mit conc. Salzsäure, so erhält man eine mit Propenylbenzoësäure isomere, aber noch schwerer als diese lösliche Säure,

1) Berl. Ber. 11, 1790; 2172.

Digitized by Google

vom Schmp. 255—260°. Deren Silbersalz ist wasserfrei, Bariumsalz, $(C^{10}H^{9}O^{3})^{2}Ba + H^{2}O$.

p-Oxymethylsalicylsäure, $C^{6}H^{3}\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ CH^{2}OH & (5)\end{cases}$, durch Reduction der p-Aldehydosalicylsäure[1]) mit Natriumamalgam erhalten, krystallisirt aus Aether in langen Prismen, aus alkalischer Lösung fällt sie beim Ansäuren in schlecht ausgebildeten Krystallen mit $1H^{2}O$. Sie löst sich selbst in heissem Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol und Aether. Conc. Schwefelsäure färbt sie schwach roth: Eisenchlorid färbt die Lösung violett. Mineralsäuren verharzen sie beim gelinden Erwärmen. Hat keinen charakteristischen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich bei 160° zu zersetzen. Alkalien, Ca- und Ba-salze leicht löslich; Eisenchlorid erzeugt in den Salzlösungen keine Fällung. Hg-, Ag-, Pb- und Cu-salz sind unlöslich. Die alkalische Lösung wird sehr leicht durch Kaliumpermanganat oxydirt. Es entsteht Oxyisophtalsäure; Kaliumbichromat oxydirt dagegen zu p-Aldehydosalicylsäure.

o-Oxymethylsalicylsäure, (Saligenin-o-carbonsäure), $C^{6}H^{3}\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2)\\ CH^{2}OH & (3)\end{cases}$, aus o-Aldehydosalicylsäure[2]), harte, weisse Krystalle, Schmp. 142°; wird aus alkalischer Lösung durch Säuren anfänglich als Oel gefällt. Leicht löslich in $H^{2}O$, ebenso in Alkohol und Aether; wird mit conc. Schwefelsäure violettroth, mit Eisenchloridlösung blauviolett. Verharzt leicht beim Erhitzen und in Berührung mit Mineralsäuren. Kaliumbichromat regenerirt die Aldehydosäure.

o-Oxymethyl-p-oxybenzoësäure (Saligenin-p-carbonsäure), $C^{6}H^{3}\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (4)\\ CH^{2}OH & (3)\end{cases}$, aus o-Aldehydo-p-oxybenzoësäure[3]), weisses Krystallpulver; Schm. 270°. In Wasser leichter löslich, als die erste der drei Säuren. Wird weder von conc. Schwefelsäure, noch von Eisenchlorid gefärbt. (C. L. Reimer)[4]).

Aldehydsäuren.

Aldehydo-α-oxyisophtalsäure, $C^{6}H^{2}\begin{cases}OH & (1)\\ (COOH)^{2} & (2.\ 4)\\ CHO & (6)\end{cases}$ (Alde-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 410.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 410.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 410.
4) Berl. Ber. 11, 790.

Digitized by Google

hydo-α-phenoldicarbonsäure), hat C. L. Reimer[1]) aus α-Phenoldicarbonsäure[2]), $CHCl^3$ und KOH dargestellt. Krystallisirt aus Wasser in verfilzten Nadeln; Schmp. 260°; gibt mit Eisenchlorid dunkelrothe Färbung. Neben diesen Säuren entsteht bei obiger Reaction p-Aldehydosalicylsäure[3]), indem eine COOHgruppe durch CHO ersetzt wird. Aldehydo-β-oxyisophtalsäure, $C^6H^2{\equiv}\begin{matrix}OH & (1)\\ (COOH)^2 & (2.\,6)\\ CHO & (4)\end{matrix}$ (Aldehydo-β-phenoldicarbonsäure), entsteht analog der vorigen aus β-Phenoldicarbonsäure[4]), büschelförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 237—238°, wobei geringe Zersetzung; krystallisirt mit $^1/_2\,H^2O$; gibt mit Eisenchlorid dunkelrothe Färbung. Beide Aldehydosäuren gehen bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in Ost's Phenoltricarbonsäure oder Oxytrimesinsäure[5]) über; doch gibt C. L. R. an, dass seine Oxytrimesinsäure keine Färbung mit Eisenchlorid gebe. Ost[6]) bemerkt hiezu, dass er die Versuche Reimer's wiederholt und eine Oxytrimesinsäure erhalten habe, die in allen Beziehungen mit seiner früher gewonnenen Säure übereinstimmt und wie diese mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung hervorbringe. Auf die Angaben Ost's, bez. der Reinigung der Oxytrimesinsäure, sei verwiesen.

Ketonsäuren.

Benzoylcarbonsäure (Phenylglyoxylsäure) haben L. Claisen und F. H. Morley[7]) durch Einwirkung von Aethyloxalylchlorid auf Quecksilberdiphenyl neben Quecksilbermonophenylchlorid, als den bei 253 bis 257° siedenden Aethyläther (Sdp. 151—154° bei 30—40 Mm. Druck) erhalten.

Veratroylcarbonsäure oder dimethoxylirte Benzoylcarbonsäure nennen F. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoto[8]) eine bei der Oxydation des Methyleugenols durch übermangansaures Kalium neben Veratrinsäure entstehende Säure. Sie hat die Formel $C^6H^3{<}\begin{matrix}(OCH^3)^2\\ CO_COOH\end{matrix}$, und krystallisirt aus heissem, trockenem Benzol in feinen, weissen Nadeln; aus feuchtem Benzol krystallisirt sie in durchsichtigen, prismatischen Tafeln, welche schon beim Liegen an der Luft schnell unter Abgabe von Krystallwasser

1) Berl. Ber. 11, 793.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 292; 1877, 410.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 410.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 410.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 293.
6) J. pr. Ch. 17, 282.
7) Berl. Ber. 11, 1596.
8) Berl. Ber. 11, 141.

Digitized by Google

verwittern. Die wasserhaltigen Prismen schmelzen bei 100°; die trockene Säure bei 138—139°. Die Säure zersetzt Alkalicarbonate und bildet mit den Alkalien gut krystallisirende Salze. Das Kalium- und das Natriumsalz sind schwer löslich in einem Ueberschuss von Alkali. Silber- und Bleisalz sind schwer lösliche, krystallinische Niederschläge. Conc. Schwefelsäure färbt die Veratroylcarbonsäure roth und löst sie mit rothgelber Farbe auf. Durch die Auffindung dieser Säure und ihr Verhalten gegen Schwefelsäure glauben Verff. in den Stand gesetzt zu sein, eine Beobachtung erklären zu können, die sie seiner Zeit bei der Oxydation des Aceteugenols gemacht haben. Sie erhielten bei dieser Reaction ein Gemenge von Acetvanillinsäure, Acetvanillin und Acet-α-homovanillinsäure[1]); aus Letzterer wurde α-Homovanillinsäure bereitet und diese Säure zeigte, solange sie noch nicht ganz rein war, stets Rothfärbung mit conc. Schwefelsäure. Verff. sind geneigt, diese Rothfärbung u. s. w. auf hartnäckig anhaftende Beimengung zurückführen zu können, als welche sie jetzt eine Acetvanilloylcarbonsäure betrachten, welche sich neben der anderen Verbindung bei der Oxydation des Aceteugenols bilden soll.

Indigogruppe.

Synthese des Oxindols. A. Baeyer[2]) zeigt, dass Oxindol das innere Anhydrid der o-Amidophenylessigsäure ist. Zur Darstellung des Oxindols aus der Phenylessigsäure wird diese Säure durch Eintragen in rauchende, im Wasserbad erwärmte Salpetersäure nitrirt, das nach dem Verjagen der Salpetersäure erhaltene Gemisch isomerer Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure reducirt und die Flüssigkeit nach dem Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff concentrirt. Die saure Flüssigkeit wird nun mit Marmor neutralisirt und mit gefälltem kohlensaurem Barium kurze Zeit gekocht. Die isomeren Amidosäuren bilden hierbei Bariumsalze, die o-Säure dagegen nicht, weil sie in Form des Anhydrids in Lösung ist. Aether extrahirt dasselbe in sofort reinem Zustande. Das so erhaltene Oxindol zeigt dem Schmelzpunkt 120°, gibt mit Zinkstaub erhitzt Indol und liefert mit salpetriger Säure das durch seine Farbreactionen charakteristische Nitrosoxindol. Für das Oxindol ist somit die Formel $C^6H^4\left\langle{CH^2 \atop NH}\right\rangle CO$ bewiesen.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 406.

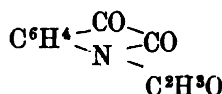
2) Berl. Ber. 11, 582.

Digitized by Google

Acetylisatin. Erhitzt man, nach W. Suida[1]), Isatin mit der doppelten Menge Acetanhydrid am Rückflusskühler 3—4 Stunden lang und lässt dann abkühlen, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Man presst nun am besten die Krystalle zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge ab und krystallisirt dieselben mehrmals aus Benzol um. Man erhält so gelbe, prismatische Nadeln von Acetylisatin, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen. Beim Kochen mit Wasser schon bilden sie Isatin zurück, leichter noch mit Salzsäure. Mit heisser Natronlauge bilden sie isatinsaures Natron. Sie schmelzen bei 141°. Löst man Acetylisatin in verdünnter, kalter Natronlauge auf und fällt sofort mit verdünnter Schwefelsäure aus, so erhält man die **Acetylisatinsäure** als ein gelbes Krystallmehl, das, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln liefert, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich sind und bei 160° schmelzen. In Natronlauge lösen sich die Krystalle, verändern sich jedoch schon nach kurzem Stehen. Das Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Durch Natriumamalgam lässt sich die Acetylisatinsäure in essigsaurer Lösung zu **Acetylhydrindinsäure** reduciren, wenn man dafür sorgt, dass die Lösung immer sauer ist. Die Reduction ist beendet, wenn eine Probe beim Kochen mit Salzsäure keine Isatinfarbe mehr gibt. Man gewinnt nun die Säure am besten so rein, dass man die ganze Masse auf dem Wasserbade eindampft, dann in wenig Wasser löst und mit Bleinitrat- oder -acetat die Säuren in das schwer lösliche Bleisalz, welches als krystallinischer, farbloser Niederschlag zu Boden fällt, verwandelt. Der gesammelte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, sodann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wird eingedampft. Es scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit nach einiger Zeit farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die durch nochmalige Ueberführung in das Bleisalz und fernerer Behandlung wie vorher gereinigt werden. Die so gewonnene Acetylhydrindinsäure schmilzt bei 142°, ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, schwer dagegen in Aether und gar nicht in Ligroin löslich. In Natronlauge löst sich die Säure sehr leicht. Beim Kochen mit HJ, Phosphor oder mit Natriumamalgam bildet sich stets und leicht Oxindol. Die Beziehungen dieser Substanzen zu einander drückte W. Suida durch folgende Formeln aus:

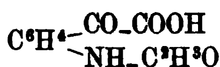


Isatin.

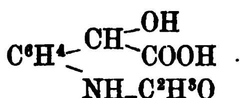


Acetylisatin.

1) Berl. Ber. 11, 584.



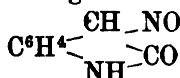
Acetylisatinsäure.



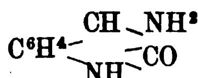
Acetylhydrindinsäure.

Die Einführung von Acetyl in das Dioxindol, wie in das Oxindol gelingt. Das Acetyloxindol, $C^6H^4 \langle {CH^2 \atop N} \rangle CO, -C^2H^3O$, schmilzt bei 130° und sublimirt bereits im Wasserbade in schönen Nadeln. Durch Lösen desselben in Natronlauge, Ansäuren der Flüssigkeit und Ausschütteln derselben mit Ligroïn hat W. Suida einen in Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, über welchen er weitere Mittheilung verspricht.

Synthese des Isatins und des Indigblau's. A. Baeyer[1]) zeigt, dass durch Oxydation des aus Nitrosooxindols entstehenden Amidooxindols mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder auch mit salpetriger Säure ganz glatt Isatin entsteht. Diese Umwandlung führt zu folgenden Beziehungen:



Nitrosooxindol.



Amidooxindol.



Isatin.

Zur Ueberführung von Isatin in Indigblau empfiehlt A. B. nunmehr folgenden Weg, der rascher zum Ziele führt, als der früher von ihm und Emmerling eingeschlagene. Isatin wird mit PCl^5 ganz gelinde erwärmt, wobei leicht eine lebhafte, mit HCl-Entwicklung verbundene Reaction eintritt, während sich die Masse braunroth färbt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine bräunlich gelbe Masse ab, die in kohlensaurem Kali nicht löslich ist, dagegen mit Kali wieder Isatin gibt. Obgleich diese Substanz wegen der Schwierigkeit, sie in reinem Zustande darzustellen, noch nicht analysirt ist, ist A. B. geneigt, sie für das Imidchlorid der Isatins, $C^6H^4 \langle {CO \atop N} \rangle CCl$, zu halten. Dieses Imidchlorid liefert nun bei Reduction Indigblau. Wirft man auf das Reactionsprodukt von PCl^5 und Isatin ein Stückchen gelben Phosphors und erwärmt gelinde, so geht die rothe Farbe der Masse in grün über. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach kurzem Kochen Indigblau ab. Löst man das Chlorid in Alkohol und behandelt es mit wenig Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht beim Aufkochen der mit

1) Berl. Ber. 11, 1228; 1296.

Digitized by Google

Wasser versetzten Flüssigkeit ebenfalls Indigblau. Am glattesten verläuft die Bildung des Indigo's bei Anwendung von Schwefelammonium. Die durch Einwirkung von PCl^5 auf Isatin erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen und der Rückstand sofort in einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium gelöst. Beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit grün und wird auf Wasserzusatz und wiederholtes Kochen bläulich, indem sich schwere Flocken von Indigblau aus der vom ausgeschiedenen Schwefel milchig gewordenen Flüssigkeit absetzen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr beträchtlich, jedoch ist das Indigblau auch hierbei, wie es scheint, stets von kleineren oder grösseren Mengen von Indigpurpurin begleitet. Somit ist das Problem einer einfachen und sicheren Synthese des Indigblau's gelöst.

Im Anschluss an diese Mittheilungen Baeyer's theilt E. v. Sommaruga [1]) mit, dass er die **Dampfdichte des Indigblau's** mit Hülfe der von Habermann [2]) empfohlenen Modification des Dumas'schen Verfahrens bestimmt und als Mittel aus neun Bestimmungen gleich 9,45 gefunden habe, was zur Formel $C^{16}H^{10}N^2O^2$ für das Indigblau führt.

Durch Einwirkung von **Ammoniak auf Isatin** hatte E. v. Sommaruga drei Substanzen erhalten, für die er Formeln aufstellte und die er als Isatindiamid, Oxydiimidodiamidoisatin und Desoxyimidoisatin (harzartiger Körper) bezeichnete [3]). Nunmehr bestätigt E. v. S. seine früheren Angaben und ergänzt sie durch folgende Mittheilungen [4]): Aus 210 Gr. Isatin wurden erhalten 51 Gr. Isatindiamid, 46 Gr. Oxydiimidodiamidoisatin und 95 Gr. gereinigtes Desoxyimidoisatin. Die in der früheren Abhandlung aufgestellte Zersetzungsgleichung verlangt, nach Abzug der für die Bildung des Diamids erforderlichen Isatinmenge, 43 Gr. der zweiten und 112 Gr. der dritten Verbindung.

Salze des Diamids. Das Diamid verbindet sich mit ein- und zweibasischen Säuren in der Art, dass ein Mol. Diamid mit 1 Mol. Säure zusammentreten. Hydrochlorat, $C^{16}H^{12}N^4O^2 HCl$, eigelbes Pulver, mikroskopische Nadeln. Nitrat dem vorigen ähnlich. Sulfat, $C^{16}H^{12}N^4O^2 H^2SO^4$, lichtgelb, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Chromat, $C^{16}H^{12}N^4O^2 H^2CrO^4$, prachtvoll orangegelbes Pulver, aus wahrscheinlich quadratischen, mit Pyramiden begrenzten Säulen bestehend. Natriumamalgam reducirt das Diamid. Es entsteht das Natriumsalz einer aus Alkohol in

1) Berl. Ber. **11**, 1355; Wien. Anz. 1878, 135.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 561.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 460.
4) Wien. Ber. **77**, II Mai 1878; Ann. Ch. **194**, 85; Berl. Ber. **11**, 1082.

Digitized by Google

kleinen, farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung $C^{16}H^{13}N^{3}O^{3}$, welche eine Säure ist. Das Natriumsalz, $C^{16}H^{12}NaN^{3}O^{3}$, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, in Wasser leicht löslich. Als dieses Natriumsalz mit Kalilauge im geschlossenen Rohr erhitzt wurde (um ein NH^{2} durch OH zu ersetzen), bildete sich das in Wasser wenig lösliche, in silberglänzenden, breiten Nadeln krystallisirende Kaliumsalz, $C^{16}H^{12}KN^{2}O^{3}$. Zinn und Salzsäure wirken auf das Diamid wohl ein, doch werden keine glatten Resultate erhalten, weil sich sofort das schwer lösliche Hydrochlorat des Diamids ausscheidet. Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf das Diamid. Auch das Oxydiimidodiamidoisatin bildet Salze. Nitrat, $C^{16}H^{14}N^{6}O^{3}$ HNO^{3}, Nadeln und Sulfat, $C^{16}H^{14}N^{6}O^{3}$ $H^{2}SO^{4}$, grössere, oben und unten durch eine Endfläche begrenzte, farblose Nadeln. Die Lösungen dieser Salze sind durch eine ausserordentlich intensive, blaurothe Fluorescenz ausgezeichnet. Behandelt man das Oxydiimidodiamidoisatin mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, so erhält man eine Ausscheidung orangegelber Nadeln, die sich beim Lösen in Wasser zersetzen. Natriumamalgam reducirt das Oxydiimidodiamidoisatin zu einer krystallinischen, bei 215—217° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Verbindung $C^{16}H^{16}N^{4}O^{2}$. Bei Oxydation mit Chromsäuremischung lieferte diese Substanz eine Säure, Diimidohydrindincarbonsäure, $C^{16}H^{12}N^{4}O^{4}$, welche aus Wasser in Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen (meist über 200°) ein Sublimat von Nadeln gibt, welche vielleicht unveränderte Substanz sind. Auch aus dem Desoxyimidoisatin hat E. v. S. einige Derivate dargestellt. Auf theoretischeSpeculationen über Indigo und seine Abkömmlinge sei verwiesen.

Reduction des Indigo's unter Mitwirkung von Glycerin (Prud'homme [1]).

Nachweis von Indican im Harn (M. Weber) [2]).

Spectralanalytische Bestimmung des Indigblau's (C. H. Wolff) [3]) und K. Vierordt) [4]).

In einer früheren Mittheilung über **Isoindol** [5]) ist gesagt worden, dass dasselbe mit verschiedenen Farben erhalten worden sei. Diese Farben wurden auf Verunreinigungen zurückgeführt, welche jedoch so gering seien, dass dieselben auf den Schmelzpunkt keinen Einfluss hätten. Neuerdings ist es jedoch W. Staedel und Fr. Kleinschmidt [6]) gelungen, nachzuweisen, dass diese Vermuthung nicht richtig war, sondern dass alle die beobachteten Färbungen idio-

1) Dingl. pol. J. **229**, 546; s. auch pag. 166 dieses Bandes.
2) Arch. Pharm. [3] **13**, 340.
3) Z. anal. Ch. **17**, 65.
4) Z. anal. Ch. **17**, 310.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 363.
6) Berl. Ber. **11**, 1744.

Digitized by Google

chromatische waren. Das Isoindol bietet nämlich einen der interessantesten Fälle von Pleochroismus und ist es gelungen, einige wohl ausgebildete Krystalle desselben zu erhalten, von denen einer besonders schön die verschiedenen Färbungen zeigt. Derselbe stellt eine kleine Säule mit gerader Endfläche dar und gehört nach den Bestimmungen von v. Reusch dem rhombischen Systeme an. Der stumpfe Säulenwinkel beträgt 107°. Da der Krystall ausser den Säulenflächen und der Endfläche c keine weiteren Flächen enthielt, konnten die Axen nicht vollständig bestimmt werden. Hält man diesen Krystall gegen das Licht und dreht ihn langsam um die Säulenaxe, so erscheint er der Reihe nach grün, gelb, tief roth, blau, indigoblau. Er besitzt einen Blätterbruch parallel der Endfläche c. In dem Haidinger'schen Dichroskop erhält man bei gewisser Stellung eines Plättchens nach c das eine Bild, dessen Vibrationen parallel der grossen Diagonale gehen, gelbgrün, während das andere Bild fast schwarz wird. Solche Plättchen könnten daher zu optischen Instrumenten dienen, wie der Turmalin oder Herapathit. Wenn nun an sich die Thatsache von Interesse ist, dass in dem rhombisch krystallisirenden Isoindol einer der seltenen Stoffe vorliegt, welche die Eigenschaft besitzen, den einen der beiden, durch Doppelbrechung entstehenden, Lichtstrahlen so stark zu absorbiren, dass sie für diesen fast undurchsichtig sind, so gewinnt das Isoindol dadurch noch an Interesse, dass es der einzige Stoff ist, an dem man die Farben, welche den Pleochroismus ausmachen, geradezu auf einzelnen Krystallindividuen gewissermassen fixiren kann. In den gelben Krystallen von Isoindol (mikroskopische Nadeln) sind diejenigen Säulenflächen ausgebildet, welche im pleochroitischen Krystall gelb erscheinen, in den blauen Nadeln andere Säulenflächen vorherrschend ausgebildet, während die grüngelben Blättchen im Wesentlichen vorherrschende Ausbildung der Endfläche und deshalb das eigenthümliche Verhalten in der dichroitischen Lupe zeigen. Die optische Axenebene geht parallel der Endfläche c, und demgemäss können nur die der Endfläche c parallelen Spaltungsstücke auf polarisirtes Licht reagiren, während die Säulenflächen unwirksam sein müssen. In der That beobachtet man eine vollständige Indifferenz der blauen und der gelben Krystalle im polarisirten Licht, wenn man sie zwischen zwei Nicols unter dem Mikroskop betrachtet, während die gelbgrünen Blättchen nicht allein das bekannte prachtvolle Farbenspiel optisch zweiaxiger Krystalle im polarisirten Lichte zeigen, sondern auch bei Drehung um die Säulenaxe, deren Endfläche sie repräsentiren, bald undurchsichtig, bald durchsichtig erscheinen, je nach der Stellung gegenüber den Nicols. Es gelingt nun, diese einzelnen Formen in einander zu verwandeln. Aus Eisessig krystal-

Digitized by Google

lisirt das Isoindol meist in gelbgrünen Blättchen, welche aber beim Umkrystallisiren aus Alkohol, wenn man während der Ausscheidung einen blauen Krystall in die Flüssigkeit wirft, zum grössten Theil in blaue Nadeln verwandelt werden. Auch die gelben Krystalle lassen sich in blaue Nadeln verwandeln. Zu erwähnen ist noch eine rothe Modification (Nadeln), welche einige Male aus Eisessig krystallisirte, die aber ebensowohl in die gelbgrüne, wie in die blaue Modification umgewandelt werden konnten. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, ganz genau die Bedingungen festzustellen, unter denen die eine oder die andere Modification erhalten wird, ebenso wie noch keine bestimmte Angabe darüber gemacht werden kann, wie man die eine Modification in die andere verwandeln kann. So viel steht fest, der gelbe, der grüne, der rothe und der blaue Körper sind chemisch eins und dasselbe, und beruht die Verschiedenheit ihrer Färbungen nur darauf, dass bei den einen diese, bei den anderen jene Fläche deutlicher oder überwiegend ausgebildet ist. Ob die Flächen, welche an den blauen, gelben oder rothen Krystallen vorwalten, coïncidiren mit den Säulenflächen, lässt sich noch nicht sagen, jedoch behaupten, dass die in den gelbgrünen Blättchen vorherrschende Fläche mit der Endfläche c übereinstimmt. Die in der citirten älteren Mittheilung erwähnten farblosen Krystalle, welche durch Erkalten einer Lösung von Isoindol in heisser conc. Salzsäure erhalten worden waren, sind sehr klein und dünn; daher mag es sich erklären, dass an ihnen ohne optische Hülfsmittel keine Färbung wahrzunehmen ist.

Styrolgruppe.

Optisches Verhalten des **Metastyrolens** (Berthelot)[1]. Ueber den gleichen Gegenstand und das optische Verhalten des **Styrols**, sowie über die Polymeren des Styrols machen Krackau[2]) und W. v. Miller[3]) Mittheilung.

Neue **Derivate des Anisoïls**; W. H. Perkin[4]). In Anschluss an seine Untersuchung über die Para-derivate des Anisoïls beschreibt W. H. P. die correspondirenden Ortho-Säuren. β-Methyl-o-oxyphenylacrylsäure geht durch Kochen unter Kohlensäureabspaltung in Orthovinylanisoïl über, $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH{=}CH^2\end{cases}$. Dies polymerisirt sich so rasch beim Erhitzen, dass der Siedepunkt, der zwischen 195 und 200° zu liegen

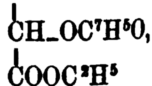
1) Bull. soc. chim. **29**, 354; Ann. chim. phys. [5] **15**, 145.
2) Berl. Ber. **11**, 1259.
3) Berl. Ber. **11**, 1450.
4) Ch. Soc. J. 1878, I 211.

Digitized by Google

scheint, nicht genau bestimmt werden kann. Es stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die, auf 150° eine Stunde lang erhitzt, in eine durchsichtige glasartige, in Benzol lösliche, in Alkohol aber unlösliche Masse übergeht. Wenn stark erhitzt, giebt dieses feste Produkt wieder o-Vinylanisoïl. Sp. G. bei 15° 1.0095, bei 30° 1.000 Methyl-o-phenylcrotonsäure verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure von 1.94 Sp. G. und liefert dann mit Na^2CO^3 erhitzt o-Allylanisoïl als stark lichtbrechende ohne Polymerisation bei 222—223° siedende Flüssigkeit, Sp. Gew. bei 15° 0,9972; bei 30° 0.9884; bei 45° 0.9793. Dieselbe vereinigt sich mit Brom zu einem dicken, schweren Oel. Methyl-o-oxyphenylangelicasäure ergiebt auf analoge Weise o-Butenylanisoïl, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}(OCH^3)\\ CH{=}CH{-}CH^2{-}CH^3\end{matrix}\right.$. Siedet bei 232—234° ohne zu polymerisiren. Sp. Gew. bei 15° 0,9817; bei 30° 0,9741.

Reines **Methyleugenol** siedet bei 244—245° (Kaeta Ukimori Matsmoto) [1]).

Zimmtsäureäther. Methyläther, $C^6H^5{-}CH{=}CH{-}COOCH^3$, fester, weisser, krystallinischer Körper. Schmp. 33,4°; Sdp. 263°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. Aethyläther, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit; Sdp. 271°. Normalpropyläther, farblose Flüssigkeit; Sdp. 283—284°. Zimmtsäuremethylätherdibromid, (Phenyldibrompropionsäuremethyläther), $C^6H^5{-}CHBr{-}CHBr{-}COOCH^3$; aus Zimmtsäuremethyläther in ätherischer Lösung und Brom. Krystallisirt aus Aether in farblosen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen; Schmp. 117°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Zimmtsäureäthylätherdibromid wird aus Aether und Chloroform in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen, Schmp. 69°, erhalten. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser. Scheint beim Kochen mit Wasser keine Zersetzung zu erleiden. Messung der Krystalle beider Dibromäther in Aussicht gestellt. Der Propyläther gab mit Brom kein festes Additionsproduct. Aus dem Aethyläther entsteht beim Kochen seiner Lösung in Toluol mit Silberbenzoat Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther, $C^6H^5{-}CH{-}OC^7H^5O$



$\quad | \; CH{-}OC^7H^5O,$
$\quad | \; COOC^2H^5$

grosse, stark gestreifte Krystalle; Schmp. 109° (R. Anschütz und L. Kinnicutt) [2]). Im Anschluss an diese Mittheilung beschreiben

---

1) Berl. Ber. **11**, 123 Anmerk.   2) Berl. Ber. **11**, 1219.

Digitized by Google

dieselben Autoren [1]) einige Versuche, an ungesättigte Verbindungen, welche in Wasser unlöslich, in Eisessig gelöst sind, HBr zu addiren. Bei gewöhnlicher Temperatur nahmen 200 Gr. Eisessig 137 Gr. HBr auf (ungefähr entsprechend 2 Mol. : 1 Mol.). Aethylen verband sich beim Einleiten in eine solche Lösung nicht mit HBr. Dagegen wurde Stilben anscheinend mit HBr verbunden. Sehr leicht vereinigt sich in dieser Lösung Zimmtsäure mit HBr. Es entsteht, wie es scheint, dabei Bromhydrozimmtsäure.

m-Nitrozimmtsäure hat Robert Schiff [2]) synthetisch aus Bertagnini's m-Nitrobenzaldeleyd und Acetanhydrid, durch Erhitzen mit Natriumacetat dargestellt. Schneeweisse Krystalle, Schmp. 196—197°, gibt bei Oxydation m-Nitrobenzoësäure. m-Nitrozimmtsäureäthyläther, lange, weisse Spiesse, Schmp. 78—79°.

Eine vorläufige Mittheilung über die Homologen des **Cumarins** und der **Cumarsäure** hat C. Schotten [3]) gemacht.

Acetferulasäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH_COOH & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OC^2H^3O & (4) \end{cases}$, haben F. Tiemann und Nagajosi Nagai [4]) sowohl durch Erhitzen von Acetvanillin mit Acetanhydrid und Natriumacetat, als auch von Ferulasäure (aus Asa foetida) mit Acetanhydrid, dargestellt. Sie bildet feine, bei 196—197° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Kalilauge bildet daraus Ferulasäure vom Schmp. 168—169° (nicht 153—154°, wie Hlasiwetz und Barth [5]) angaben). Verff. machen einige Angaben über Salze der Ferulasäure. Ein Versuch, der Ferulasäure ein CH^3 durch Erhitzen mit Salzsäure zu entziehen, gab nicht das gewünschte Resultat. Dagegen wurde sowohl aus der Kaffeesäure (aus Kaffeegerbsäure) als auch aus der Ferulasäure durch Erhitzen mit Jodmethyl und KOH, und Verseifen der entstandenen Aether Dimethylkaffeesäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH_COOH & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$, gewonnen, welche aus siedendem Wasser in atlasglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 180—181° schmilzt. In Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ueber die Salze der Dimethylkaffeesäure machen Verff. einige Mittheilungen.

Isoferulasäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH_COOH & (1) \\ OH & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$, wurde aus Kaffeesäure durch Erhitzen mit wenig Jodmethyl und KOH erhalten. Die

1) Berl. Ber. **11**, 1221.
2) Gaz. ch. it. **8**, 294; Berl. Ber. **11**, 1782.
3) Berl. Ber. **11**, 787.
4) Berl. Ber. **11**, 647.
5) Ann. Ch. Ph. **188**, 65.

Digitized by Google

Säure bildet weisse Krystalle; Schmp. 211—212°; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ueber Salze der Isoferulasäure machen Verff. einige Mittheilungen. Diacetkaffeesäure, $C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH{-}COOH & (1) \\ OC^2H^3O & (3), \\ OC^2H^3O & (4) \end{cases}$ wurde sowohl durch Erhitzen von Kaffeesäure mit Acetanhydrid, als auch aus Protocatechualdehyd mit Acetanhydrid dargestellt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln; Schmp. 190—191°; in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sowohl die synthetische Acetferulasäure, als auch die synthetische Diacetkaffeesäure wurden durch Alkalilauge entacetylirt und so Ferulasäure und Kaffeesäure erhalten, welche mit den aus Asa fœtida und Kaffeegerbsäure dargestellten Säuren übereinstimmten. Die Ferulasäure, Isoferulasäure und Dimethylkaffeesäure wurden durch Natriumamalgam in Hydrosäuren überführt (siehe pag. 367). Zum Schluss ihrer Abh. machen Verff. auf kleine Unterschiede im Verhalten der Protocatechusäure, α-Homoprotocatechusäure und Kaffeesäure gegen Eisenchlorid aufmerksam.

Terpene und Campher.

G. Bruylants[1]) stellt für die Zusammensetzung der flüchtigen Oele ein sog. **„Derivationsgesetz"** auf. Die Muttersubstanz soll stets ein Terpen sein, aus welchem dann die anderen Bestandtheile des Oeles, theils als Hydrations-, Oxydations- oder Reductionsprodukte entstanden sein sollen.

Diesem Derivationsgesetz unterwirft sich auch das Baldrian-Oel, welches aus folgenden Stoffen zusammengesetzt gefunden wurde:

1) Sdp. 155—160°; Terpen, $C^{10}H^{16}$ (nimmt leicht HCl auf und gibt ein festes Chlorid, $C^{10}H^{17}Cl$); Essigsäure; Baldriansäure.

2) Sdp. 205—215°; Borneol, $C^{10}H^{18}O$ (isomer mit dem gewöhnlichen Borneol), gibt mit HCl ein Chlorid, $C^{10}H^{17}Cl$, und mit P^2O^5 ein Terpen $C^{10}H^{16}$; bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Campher und ein Gemisch von Ameisen-, Essig- und Baldriansäure. (Die Baldriansäure der Baldrianwurzel soll sich auch in der Natur durch Oxydation der Borneols bilden).

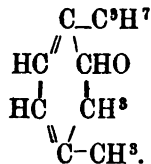
3) Sdp. 225—230°; Sdp. 235—240° und 255—260°; Aether eines Borneols, $C^{10}H^{18}O$, und der Ameisen-, Essig- und Baldriansäure.

4) Sdp. 235—290°; Borneoloxyd, $C^{10}H^{17}{-}O{-}C^{10}H^{17}$.

1) Berl. Ber. **11**, 449; C. Bl. 1878, 40.

Digitized by Google

Das **Rainfarnoel** erkennt G. Br. zusammengesetzt aus einem Terpen, $C^{10}H^{16}$ (ca. 1%), einem Alkohol $C^{10}H^{18}O$ (Sdp. 203—205°; gibt mit HCl ein Chlorid $C^{10}H^{17}Cl$; mit P^2O^5 $C^{10}H^{16}$, das bei 160—165° siedet; bei Oxydation mit Chromsäuregemisch (gewöhnlichen Campher) und einem Aldehyd, Tanacetylhydrür, $C^{10}H^{16}O$. Das Aldehyd lässt sich aus dem rohen Oel durch Natriumbisulfit abscheiden, womit es eine Verbindung $C^{10}H^{15}NaSO^3$ geben soll. Diese Verbindung ist krystallinisch, bildet perlmutterähnliche, in Benzol und Aether unlösliche, in verdünntem Alkohol lösliche Schuppen. Beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien oder Säuren scheidet sich das Aldehyd flüssig ab. Das Aldehyd ist hell, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich; bei —15° noch flüssig; spec. Gewicht bei —4° 0,918; Sdp. 195—196°; Dampfdichte 5,07. Gibt mit Wasserstoff einen Alkohol $C^{10}H^{18}O$, mit PCl^5 Chloride $C^{10}H^{16}Cl^2$, $C^{10}H^{15}Cl$ und Cymol; mit P^2S^5, P^2O^5, $ZnCl^2$ oder Jod Cymol. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht Silberspiegel. Chromsäure erzeugt ein Gemisch von Essig- und Propionsäure; Salpetersäure aber verwandelt es in Camphersäure. G. Br. gibt diesem Aldehyd die wahrscheinliche Formel [1]):



Erhitzt man nach W. Kelbe [2]) das durch trockene Destillation des **Colophoniums** entstehende sog. **Harzöl** mit Schwefel auf etwa 200°, so entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid; steigert man nach Beendigung der Gasentwickelung die Hitze, bis der Rückstand in's Sieden geräth, so destillirt bald ein in der Vorlage krystallinisch erstarrender Körper. Aus Alkohol krystallisirt, stellt es schöne, weisse, perlmutterglänzende Blättchen dar, Schmp. 94—95°. Wie es scheint, geben alle Terpene mit Schwefel erhitzt Schwefelwasserstoff und hoch siedende Kohlenwasserstoffe. Pfeffermünzöl und Terpentinöl geben jedoch nicht krystallisirende Destillate. Die obige feste Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Harzöl mit PCl^5, neben $POCl^3$. Bei der Destillation zersetzt sie sich und liefert einen bei 86° schmelzenden krystallisirenden Kohlenwasserstoff mit 91,5 und 91,6% C, 8,5 und 8,2% H.

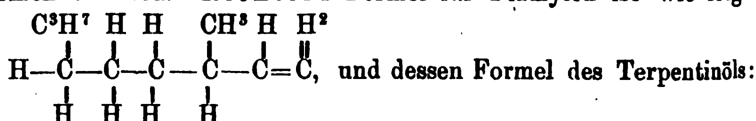
Russisches Terpentinöl, als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation von Pinus sylvestris und P. Ledebourii ge-

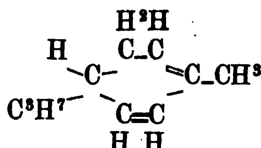
1) Wie die in dieser Formel supponirte Fünfwerthigkeit zweier Kohlenstoff-Atome erklärt wird, hat Herr G. Br. nicht angegeben. St.

2) Berl. Ber. 11, 2174.

Digitized by Google

wonnen, enthält, nach W. A. Tilden[1]) ein dem Australen ähnliches Terpen, die Polarisationsebene + 23.3 ablenkend, Cymol und ein bei ungefähr 171° siedendes, 17° rechtsdrehendes Terpen, dessen spec. Gewicht bei 15° 0.86529. Tilden beschreibt ferner das durch Destillation von Nadeln der schottischen Fichte mit Wasser erhaltene **„Oleum foliorum Pini sylvestris"**. Spec. Gew. 0.8758. Polarisirt + 5½° und besteht, neben flüchtigem Oel und etwas Cymol, aus einem bei 156—159° siedenden Terpen, welches + 18° 48′ polarisirt, und einem zweiten Terpene, Siedep. 171°, Rotation —4°, spec. Gew. 0.86529. Sodann fasst Tilden (loc. cit.) seine im Verein mit Shenstone ausgeführten Untersuchungen[2]), wie folgt, zusammen. Die **Zahl der isomeren Terpene** ist eine sehr kleine, wahrscheinlich nicht grösser als drei, welche in chemischer Constitution von einander verschieden sind. Deren Varietäten differiren nur in optischer Hinsicht und diese Unterschiede glaubt Verfasser leicht durch mechanische Unterschiede in der Constitution (!) erklären zu können. Er klassificirt die Terpene nach Siedepunkt und Nitrosoderivaten. Die Glieder der ersten Klasse sieden bei 156—159° und besitzen ein spec. Gew. von ungefähr 0.860. Rechtsdrehend sind davon Amerikanisches Terpentinöl, Russisches Terpentinöl und das Oel von Pinus sylvestris; linksdrehend Französisches Terpentinöl, Salbeiöl und Wachholderbeeröl. Zu dieser ersten Klasse fügt Tilden den optisch unwirksamen Kohlenwasserstoff Tereben, Siedep. 155—156°, Spec. Gew. 0.860. Die zweite Gruppe der Terpene siedet bei 174°, spec. Gew. bei 20° 0,85. Alle rechtsdrehend. Orangenöl, Bergamotöl, Citronenöl, Kümmelöl. Die dritte Klasse besteht aus einem der Terpene des Russischen Terpentinöls und einem des »Oleum Pini sylvestris«, bei 171—175° siedend, Spec. Gew. 0.865 bei 15°. Tereben wurde von v. Richter aus Diamylen durch Elemination von 4 Wasserstoffatomen erhalten. Richter's Formel für Diamylen ist wie folgt:





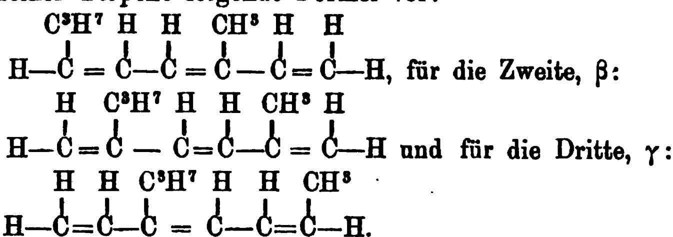
Diese Formel stimmt wohl, nach Tilden, mit dessen Hypothese über das Bestehen von nur drei Isomeren Terpene überein, sie erklärt aber nicht, warum nur ein Cymol von allen bekannten Ter-

1) Ch. Soc. J. 1878 II 80.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 462.

Digitized by Google

penen erhalten werden kann. Tilden schlägt daher für die erste Klasse seiner Terpene folgende Formel vor:



Flavitzky[1]) hat ebenfalls russisches Terpentinöl untersucht. Er vermuthet darin das Australen, welches Atterberg[2]) unter den Terpenen des schwedischen Holztheers gefunden hat. Auch Fl. theilt Formeln für die Camphene und den Campher mit, wonach dieselben nicht in so einfacher Beziehung zum Cymol stehen, als seither vielfach angenommen wurde.

Terpinol resultirt nach Wiggers und List bei der Einwirkung von verdünnten Säuren auf **krystallisirtes Terpin,** $C^{10}H^{20}O^2 H^2O$. Letzteres erhält man am Besten, nach W. H. Tilden[3]), durch Mischen von 1 Theil Salpetersäure von 1.4 Sp. Gew., 1 Thl. Alkohol und 2½ Thln. rectifirtem Terpentinöl und Stehenlassen der Lösung einige Tage lang. Dieselbe wird dann sehr allmälig mit Alkohol versetzt, wodurch Krystallisation eingeleitet wird. Von den Terpenen der Orangen-Gruppe lässt sich kein krystallisirtes Hydrat erhalten. Mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht lösten sich die Krystalle der Hydrate, und ein Destillat, welches zwischen 205 und 215 destillirt, resultirt, dessen Zusammensetzung mit der Formel $C^{10}H^{16}H^2O$ annähernd übereinstimmte, nicht dagegen mit der von Wiggers und List gegebenen $(C^{10}H^{16})^2H^2O$. Terpinol ist farblos, etwas dickflüssig, ohne Wirkung auf polarisirtes Licht, Spec. Gew. bei 16° 0,9294. Mit HCl Gas verbindet es sich unter Wärmeentwicklung zu einem Dihydrochlorid, $C^{10}H^{18}Cl^2$, Schmp. 50°, Identisch mit dem durch Sättigen von Terpin mit HCl resultirenden Chlorid. Wird dies Dichlorid einige Minuten lang mit einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol gekocht, so scheidet sich Chlornatrium aus, und bei Wasserzusatz trennt sich ein Oel, enthaltend 24.9 pCt. Chlor. Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure destillirt liefert Terpinol und ein Terpen, $C^{10}H^{16}$, Siedep. 176—178°, Spec. Gew. 0,8526 bei 15°, optisch exactiv. Mit Brom entsteht ein Dibromid, welches sich beim Erhitzen in HBr und Cymol zersetzt.

S. Süguira und M. M. Pattison Muir[4]) setzten ihre früher

1) Berl. Ber. 11, 1846.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 465.
3) Ch. Soc. J. 1878, II 247.
4) Ch. Soc. J. 1878, II 292.

Digitized by Google

veröffentlichte Untersuchung über das **Salbeiöl** [1]) fort: Die Hauptmenge des Oels siedet zwischen 180 und 205°, während ein Theil schon bei 180° destillirt. Mit Natrium fractionirt ergab letzterer Theil ein bei 152—156° siedende Terpen, spec. Gew. 0.8435 bei 15°; 100 Millimeter drehten den polarisirten Strahl + 10°38'; und zweitens ein bei 162—167° destillirendes Terpen, von schwachem Terpentingeruch, spec. Gew. 0,8653; rotirt + 11°34'. Das Terpen enthielt noch ein wenig Cymol, wie sich bei der Oxydation mittelst Chromsäure ergab, indem eine kleine Quantität Terephtalsäure resultirte neben Essigsäure; mit Salpetersäure erhitzt, erhielten Verff. Oxalsäure neben ein wenig harziger Substanz. Mit Brom behandelt lieferte das Terpen nur Cymol. Diese Resultate sind von den früher erhaltenen (loc. cit.) in mehrfacher Hinsicht verschieden, besonders in Betreff des specifischen Gewichts und Polarisationsvermögens. Beim Fractioniren des zwischen 180 und 215° destillirenden Haupttheiles des ursprünglichen Oeles ergab sich die grössere Menge als farbloses zwischen 199 und 203° siedendes Oel, zweifellos Salviol. Beim Behandeln mit Salpetersäure lieferte dieses neben Oxalsäure einen bei 174° schmelzenden Campher, $C^{10}H^{16}O$. Weder mit HCl noch mit Br liessen sich constante Verbindungen erhalten. Mit Phosphorpentoxyd destillirt ergab sich Cymol. Eine weitere Probe von Salbeiöl besass ein spec. Gewicht von 0.9258 bei 19°, fieng bei 210° an zu destilliren, die grössere Menge ging zwischen 260 und 265° über, und eine kleine Quantität von bläulicher Farbe bei 310°. Ungefähr 6 pCt. einer theerartigen Masse waren nicht flüchtig. Ueber Natrium destillirt erhielt man ungefähr 5 pCt. einer zwischen 166 und 171° übergehenden Flüssigkeit, eine kleine Menge einer solchen bei 240—250°, und den Haupttheil zwischen 264 und 290°. Kein Campher konnte in dieser Probe des Oels nachgewiesen werden.

Darstellung des als Wundverbandmittel verwendeten **Tereben's** aus Terpentinöl (H. Hager) [2]).

J. de Montgolfier [3]) erhielt bei Einwirkung von Natrium auf das feste Chlorhydrat des **Terebenthen's** inactives Camphen und zwei Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{18}$ und $C^{20}H^{34}$. Die Reaction von Natrium auf das flüssige Chlorhydrat des Terebenthen's ist sehr complicirt.

Eucalyptusöle. Zusammenstellung und Vergleichung der aus verschiedenen Arten der Gattung Eucalyptus dargestellten Oele [4]).

Gewinnung des **Rosmarinöls** (C. O. Cech) [5]).

J. Kachler [6]) beschreibt zwei Sorten natürlichen Borneo-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 463.
2) C.Bl. 1878, 52; Dingl. pol. J. **228**, 558.
3) Compt. rend. **87**, 840.
4) Ph. Z. Russl. **17**, 556.
5) Dingl. pol. J. **229**, 466.
6) Wien. Anz. 1878, 167; Berl. Ber. **11**, 460.

Digitized by Google

campher s. Er fand sie im Wesentlichen unter einander gleich und identisch mit dem künstlichen **Borneol** aus Campher. Nur im optischen Verhalten waren die beiden Sorten Borneocampher nicht übereinstimmend. PCl^5 oder rauchende Salzsäure erzeugen ein bei 157° schmelzendes Chlorid, $C^{10}H^{17}Cl$; optisch activ. Mit Wasser auf 95° erhitzt gibt dieses Chlorid einen bei 51° schmelzenden, bei 161—163° siedenden Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{16}$, der bei 85° Temperatur um 20° nach rechts dreht. Analog wie HCl wirkt HBr auf Borneol.

Auf eine ausführliche Abhandlung von J. de Montgolfier [1]) über Campher und Borneol, worin im Wesentlichen die früher von J. d. M. gefundenen und schon publicirten Resultate zusammengestellt sind, sei verwiesen.

F. Wreden [2]) hat den **Campher** durch Erhitzen mit schwacher Salzsäure (spec. Gew. 1,03) auf 190° in eine flüssige, isomere Modification verwandelt. Sdp. 187—193°; spec. Gew. 0,913 bei 0°. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft. F. W. vermuthet, dass der neue Campher bei entsprechender Behandlung nicht Cymol, sondern Dimethyläthylbenzol liefern werde. Bei Oxydation liefert der neue Campher eine schwer lösliche und eine leicht lösliche Säure.

Verhalten von Campher zu Chloralhydrat (O. Zeidler) [3]).

Aus Campher und PCl^5 erhielt F. V. Spitzer [4]), wenn die Reaction von Zeit zu Zeit durch Eiskühlung gemässigt wurde, ein Campherdichlorid, $C^{10}H^{16}Cl^2$, welches bei 155—155,5° schmilzt. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen, federförmig geschlitzten Nadeln. In Berührung mit Wasser spaltet es leicht Salzsäure ab. Eine Lösung des Chlorids in Essigäther, vom spec. Gew. 0,9279, wovon 1 Gr. der Lösung 0,2234 Gr. Chlorid enthielten, drehte in 200,7 Mm. langer Schicht um 7,4° nach links. Wird dieses Campherdichlorid in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt [5]), so bildet sich das bei 57,5°—58,8° schmelzende und bei 158,9—159,9° siedende Camphen, $C^{10}H^{16}$, dessen spec. Gew. bei 99° gleich 0,8345 ist. Das geschmolzene Camphen dreht bei 83—84° in 100,3 Mm. langer Schicht um 55,14° nach rechts. In ätherischer Lösung mit Salzsäure behandelt liefert es ein Chlorid, $C^{10}H^{17}Cl$, über 150° schmelzend. Aus dem hochschmelzenden Campherdichlorid hat F. V. S. ferner durch Einwirkung von Natrium und C^2H^5J ein Aethylcamphen, $C^{10}H^{15}$-C^2H^5, erhalten; dieses ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von terpentinölartigem Geruch. Sdp. 197,9—199,9° bei 742 Mm.; spec. Gew. 0,8709 bei 20°. Isobutylcamphen, $C^{10}H^{15}$-C^4H^9, aus Campherdichlorid, Natrium

---

1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 5—118.
2) Berl. Ber. **11**, 989.
3) Wien. Ber. **76**, II 253; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 465.
4) Berl. Ber. **11**, 363; 1818.
5) Berl. Ber. **11**, 1815.

Digitized by Google

und Isobutyljodid, der vorigen Verbindung ähnlich; Sdp. 228—229° bei 750,4 Mm.; spec. Gew. 0,8614 bei 20° C. Das Aethylcamphen scheint rechts drehend, Isobutylcamphen dagegen links drehend zu sein.

Darstellung von **Monobromcampher** (Linthicum) [1]).

Jodcampher, $C^{10}H^{15}JO$, hat All. Haller [2]) durch Erhitzen von Jodcyan mit Natriumcampher erhalten. Klinorhombische Krystalle, Schmp. 43—44°; zersetzt sich bei 100° noch nicht, scheint sich aber zu verflüchtigen. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung vom Jod auf Natriumcampher. Leitet man Cyangas in eine mit Natrium versetzte benzolische Lösung von Campher, so entsteht **Cyancampher,** $C^{10}H^{15}(CN)O$, Prismen mit rectangulärer Basis und einem Doma, Schmp. 127—128°; verflüchtigt sich theilweise. Lässt man auf die Lösung dieses Cyancamphers in CS^2 Brom einwirken, so entsteht **Bromcyancampher,** $C^{10}H^{14}(CN)BrO$, glänzende Krystalle. Diese Verbindungen sind in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Kochen des Cyancampher's mit Kalilauge erhält man eine krystallisirende, zweibasische Säure, $C^{11}H^{18}O^4$. Es werden beschrieben Pb-, Cu- und Zn-salz.

Campher vereinigt sich nach Fr. Landolph [3]) mit 1 Mol. $BoFl^3$ zu einer krystallisirenden, wenig beständigen, an der Luft rauchenden Verbindung. Wird diese auf 250° erhitzt, so zersetzt sie sich unter Bildung von Cymol, Polymeren des Cymols, Kohlenwasserstoffen der Reihe C^nH^{2n-2} (C^6H^{10}, C^7H^{12}), CO, Aethylen und Propylengas. (CO^2 und C^2H^2 bilden sich nicht.)

Beim Erhitzen von Campher mit Fluorboräthylen [4]), $C^2H^3BFl^2$, hat Fr. Landolph [5]) einen Kohlenwasserstoff $C^{12}H^{18}$ erhalten, Sdp. 185—190°, erhalten, welchen er für Aethylcymol zu halten geneigt ist.

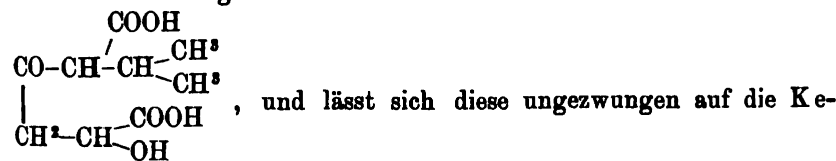
Neue **Terpentin-** und **Campher-Formeln** von H. E. Armstrong [6]).

Zur Beurtheilung der Constitution der **Camphoronsäure** hat R. Kissling [7]) einen Beitrag geliefert. Er beschreibt zunächst die Darstellung der Camphersäure und der Camphoronsäure aus Campher und findet, dass es am besten ist, nachdem die Camphersäure aus der sauren Lösung sich abgeschieden hat, die Camphoronsäure aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Chlorbarium als Bariumsalz zu fällen, dieses durch Salzsäure zu zersetzen, dann die Salzsäure ganz zu verjagen und den Rückstand mit Aether zu

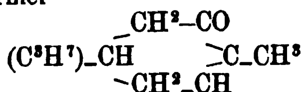
1) Ph. Z. Russl. **17,** 20 aus Amer. J. of Pharm.
2) Compt. rend. **87,** 693; 843; 929.
3) Compt. rend. **86,** 539.
4) Siehe pag. 148 dieses Bandes.
5) Compt. rend. **86,** 1267.
6) Berl. Ber. **11,** 1698.
7) Inaugural-Dissertation, Würzburg 1878.

Digitized by Google

extrahiren. R. K. zeigt dann zunächst, dass die Camphoronsäure die Formel $C^9H^{14}O^6$ hat, und dass Kachler in der Verbindung $C^9H^{12}O^5$ ein Esteranhydrid der Camphoronsäure unter den Händen gehabt habe. Der Schmelzpunkt der Camphoronsäure wird zu 137° angegeben. Bei 80° soll sich die Säure jedoch schon anhydrisiren. Aus dem amorphen neutralen Kaliumsalz, $C^9H^{12}K^2O^6 + H^2O$, wurde durch Erhitzen mit C^2H^5J und nachheriges Destilliren des Produktes der Camphoronsäuremonäthyläther, $C^9H^{11}(C^2H^5)O^6$, Sdp. 299—302° erhalten. Aus dem Silbersalz und C^2H^5J konnte jedoch, als das Produkt nicht destillirt wurde, ein flüssiger Diäthyläther, $C^9H^{12}(C^2H^5)^2O^6$, erhalten werden. Letzterer zersetzt sich bei 160—220° in Alkohol und Monäthyläther. Säurechloride wie Valerylchlorid und Acetylchlorid wirken auf Camphoronsäure nicht ein, den Diäthyläther zersetzen sie unter Bildung von Aethylchlorid, Aethylester der betreffenden Säure und Monäthyläther der Camphoronsäure. Lang dauernde Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser vermochte die Camphoronsäure nicht zu verändern. Leitet man Ammoniak in die alkoholische Lösung des Monäthyläthers, so bildet sich ein Diamid, $C^9H^{12}(NH^2)^2O^4$, welches aus Alkohol in schönen atlasglänzenden Nadeln krystallisirt. Der Diäthyläther wird vom Ammoniak schwerer angegriffen, gibt aber bei 110° ein dem vorigen isomeres Diamid, welches aus Alkohol in farblosen, quadratischen Tafeln krystallisirt. Das erste Amid schmilzt bei ca. 140°, das zweite bei 165—170°. Schmilzt man Camphoronsäure mit Kalihydrat, so entsteht neben Essigsäure keine normale, sondern Isobuttersäure. Die folgende Camphoronsäureformel wird durch diese Untersuchung wahrscheinlich:



, und lässt sich diese ungezwungen auf die Kekulé'sche Campherformel



zurückführen.

Anhang.

G. Bruylants [1]) erinnert daran, dass er früher [2]) schon als die Zersetzungsprodukte des **Calciumpimarates** und eines Gemenges von

1) Berl. Ber. 11, 447.
2) Bull. Acad. Belg. 41, 539; 42, 370 und Jahresber. f. r. Ch. 1876, 169.

Digitized by Google

Colophonium und Kalk erhalten hatte, nicht nur Verbindungen aus der Fettreihe wie Aethylen, Propylen, Amylen, Dimethylketon, Methyläthylketon und Diäthylketon, sondern auch Toluol, Dimethylbenzol und Aethylmethylbenzol, sowie Tereben und Ditereben.

Chinasäurederivate, W. F. Hillebrand und R. Fittig[1]); ausführliche Mittheilung.

Diphenylgruppe.

δ-Diamidodiphenyl nannten H. Schmidt und G. Schultz[2]) eine neben Benzidin bei Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazobenzol entstehende Base. Dieselbe wird vom Benzidin mit Hülfe ihres leicht löslichen Sulfates getrennt. Die durch Alkali abgeschiedene Base ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln; Sdp. 363°. Acetylderivat, $C^{12}H^{8}(NHC^{2}H^{3}O)^{2}$, Schmp. 202°. Salpetrige Säure verwandelt die Base in ein, in Nadeln krystallisirendes, bei 156—159° schmelzendes Diphenol, das beim Erhitzen mit Zinkstaub fast quantitativ Diphenyl liefert.

Aus dem früher von L. Barth[3]) beschriebenen **Diphenol** haben L. Barth und J. Schreder[4]) nunmehr ein α- und ein β-Diphenol isolirt.

α-Diphenol krystallisirt in langen, feinen, platten Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol etc. Seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Farbenreaction, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt. Auf Zusatz von kohlensaurem Natron tritt Entfärbung ein. Beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag aus, der jedoch nicht aus Eisenoxyd besteht. In Wasser schmilzt es schon unter 100°, für sich erhitzt aber ganz scharf bei 123°. Es krystallisirt wasserfrei. Formel: $C^{12}H^{10}O^{2}$; Dampfd. im Schwefeldampf 6,40. Bei der Destillation über Zinkstaub liefert der Körper eine besonders reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Procent). Mit Kalihydrat, Jodmethyl und mit etwas Methylalkohol

1) Ann. Ch. 193, 194; siehe auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 416.

2) Berl. Ber. 11, 1754; Verff. nennen α-Diamidodiphenyl das Benzidin, β- das Diphenylin (Jahresber. f. r. Ch. 1876, 297), und γ- das Diamidodiphenyl aus Phenanthren (Jahresber. f. r. Ch. 1876, 343; 1877, 430).

3) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 295.

4) Berl. Ber. 11, 1332; Wien. Ber. 77, 11 April 1878; s. auch pag. 310 dieses Bandes.

Digitized by Google

in Röhren eingeschlossen und auf 130° durch einige Stunden erhitzt, lieferte er das bereits in der früheren Abhandlung erwähnte flüssige Dianisol. Disulfosäure, $C^{12}H^{8}(SO^{3}H)^{2}O^{2}$. Erwärmt man α Diphenol mit wenig mehr englischer Schwefelsäure als die Gleichung $C^{12}H^{10}O^{2} + 2SH^{2}O^{4} = C^{12}H^{8}(SHO^{3})^{2}O^{2} + 2H^{2}O$ verlangt, in der Platinschaale, bis eben Dämpfe von $SH^{2}O^{4}$ aufzutreten beginnen, und sich die Masse röthlich-braun färbt, so erstarrt dieselbe nach dem Auskühlen körnig-krystallinisch. Sie löst sich dann sehr leicht schon in kaltem Wasser. Eine Trennung der geringen Menge überschüssiger Schwefelsäure durch Behandeln mit kohlensaurem Blei oder -Barium lässt sich in der gewöhnlichen Weise nicht ausführen, weil die gebildete Sulfosäure mit beiden Metallen fast unlösliche Salze erzeugt. Es empfiehlt sich daher, den geringen Ueberschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit berechneten Mengen von Bleicarbonat abzusättigen, das Filtrat von Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff zu befreien und nach dem Filtriren vom Schwefelblei zur Syrupconsistenz zu concentriren. Im Exsicator erstarrt dann dasselbe zu einer lichtgrau gefärbten Krystallmasse. Die Säure ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Bei 110° zersetzt sich dieselbe unter Braunfärbung in eine firnissartige, äusserst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei 100° statt. Natriumsalz, $C^{12}H^{8}(SO^{3}Na)^{2}O^{2} + 2H^{2}O$, sternförmig gruppirte Nadeln. Das Kaliumsalz krystallisirt ebenfalls in Nadeln mit einem Molecüle $H^{2}O$. Bariumsalz, erhalten durch Fällen des Kalium- oder Natriumsalzes mit Chlorbarium, als krystallinischer Niederschlag. **Dibrenzcatechin**, $C^{12}H^{10}O^{4}$. Erhitzt man das Kaliumsalz der vorbeschriebenen Disulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, so wird nach einiger Zeit die Schmelze gelb und entwickelt beim Ansäuern reichlich schwefelige Säure. Aether entzieht dann der Schmelze das gebildete Produkt, das nach dem Verjagen des Aethers in Wasser aufgenommen und im Vacuum zur Krystallisation gebracht wurde. Man erhält so eine bräunliche Krystallmasse, die aus feinen verfilzten Nädelchen besteht, aber geringe Mengen eines die Krystallisation hindernden Körpers enthalten muss, da sie nicht ganz fest wird. Die Substanz ist ungemein luftempfindlich und zersetzlich, und alle Versuche, sie vollkommen rein und farblos für die Analyse herzustellen, scheiterten. Nur durch Sublimation im Wasserstoffstrome liess sich ein kleiner Theil des Körpers als farbloser krystallinischer Anflug gewinnen, die Hauptmasse wird aber auch hiebei zersetzt und hinterbleibt als schwarzbraungefärbter Syrup. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag bei 84°. Ihre wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkel-

Digitized by Google

blau, bei weiterem Zusatz violett und endlich roth wird. Diese Reaction ist genau dieselbe, welche Brenzcatechin zeigt, nur ist die erste Grünfärbung heller. Das nicht sublimirte Produkt, wie es zur Analyse verwendet wurde, zeigte dieselben Färbungen mit Eisenchlorid und Sodalösung; nur hatte das Grün einen Stich in's Bräunliche. Die Reaction ist äusserst empfindlich, und verschwindende Spuren des Körpers können dieselbe noch hervorrufen; namentlich intensiv sind die blauen und violetten Nüancen. β-Diphenol. In reinem Zustande stellt es kleine, flimmernde Blättchen dar. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, ohne darin früher zu schmelzen, wie das α-Diphenol. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich ganz gleich dem α-Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte es ebenfalls reichlich Diphenyl, das an seinen Eigenschaften und Schmelzpunkt sicher erkannt wurde. Es schmilzt bei 190° und ist wasserfrei. Dampfd. im Schwefeldampf 6,39. Auf gleiche Weise wie beim α-Diphenol wurde auch aus dem β-Diphenol ein Dianisol dargestellt. Dasselbe erstarrte nach dem Destilliren in kurzer Zeit krystallinisch. Unter dem Mikroskope waren deutlich Oktaëder zu erkennen. Der Siedepunkt konnte, weil zum Versuche zu geringe Mengen von Substanz verwendet wurden, nicht bestimmt werden. Bei der Darstellung der Diphenole wurde noch ein amorpher Körper erhalten, der gewonnen wurde, als man die Rohmasse bei 150° Mm. destillirte, woselbst er als Rückstand bei 330° in der Retorte blieb. Dieser Rückstand wurde nach Entfernung des Thermometers für sich destillirt und nach dem Auskühlen als dunkelgelbe kolophoniumartige Masse erhalten, während in der Retorte etwas Kohle zurückblieb. Durch wiederholtes Auskochen des Destillats mit Wasser wurden noch gewisse Mengen der beschriebenen Diphenole und zwar vornämlich β-Diphenol erhalten. Der auf diese Weise erschöpfte Rückstand, dunkelbraun von Farbe, schien in dieser Form nicht tauglich zur weiteren Untersuchung. Er wurde desshalb mit Zinkstaub gemengt und im Wasserstoffstrome destillirt. Das Reactionsprodukt stellt eine gelbbräunliche halbfeste Masse dar, die deutlich nach Diphenyl riecht. — Durch wochenlanges Erwärmen im Wasserbade unter Darüberleiten von trockenem Wasserstoff konnte daraus eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenyl gewonnen werden, das in den bekannten irisirenden Blättchen absublimirte. Der Rückstand war dunkel gefärbt und lieferte, für sich destillirt, Diphenylbenzol, Schmp. 206°.

Bromrosochinon, $C^{12}H^4Br^4O^2$, haben A. Baeyer und

Digitized by Google

C. Schraube[1]) bei der Oxydation von amorphem Tetrabromphtaleïn durch CrO^3 oder Salpetersäure in conc. schwefelsaurer Lösung in der Kälte erhalten. Durch Wasser aus der schwefelsauren Lösung gefällt, dann mit einem Gemisch von Alkohol und Chloroform gekocht, ist es krystallinisch, im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden stahlblau; löst sich ohne Zersetzung mit violetter Farbe in conc. Schwefelsäure; in allen anderen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Alkoholisches Kali, alkoholische schweflige Säure oder saures schwefligsaures Kalium führen das rothe Chinon in farbloses Bromrosohydrochinon, $C^{12}H^6Br^4O^2$ über, welches in Eisessig gelöst, durch Salpetersäure in das Chinon zurückverwandelt wird. Das Hydrochinon schmilzt bei 264° und sublimirt bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung. In Alkalien, farblos, ohne Zersetzung löslich. A. B. und C. Schr. betrachten diese Verbindungen als Tetrabromdiphenylchinon und Tetrabromdiphenylhydrochinon und bringen sie in nahe Beziehung zu dem von Kämmerer und Benzinger erhaltenen Chinon des Tetrajoddiphenyls* (s. pag. 278). Dass sich bei der Bildung des Bromrosochinons aus Phtaleïn Phtalsäure abspaltet, welche nachgewiesen wurde, steht in vollem Einklang mit dieser Ansicht.

Folgende **Coerulignonderivate** beschreibt H. Ewald[2]). Hydrocoerulignonkalium, $C^{16}H^{16}K^2O^6 + 4H^2O$, goldgelbe, langgestreckte Blättchen. Hexamethoxyldiphenyl, $C^{12}H^4(OCH^3)^6$, aus dem Kaliumsalz, methylschwefelsaurem Kalium und Methylalkohol beim Kochen; farblose, seideglänzende Nadeln, in Alkohol und in Eisessig leicht löslich; Schmp. 126°. Dibromhexamethoxyldiphenyl, $C^{12}H^2Br^2(OCH^3)^6$, aus der vorigen Verbindung auf Zusatz von Bromwasser zu deren essigsauren Lösung; weisse Nadeln; Schmp. 138—140°; Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Dichlorhexamethoxyldiphenyl, $C^{12}H^2Cl^2(OCH^3)^6$, analog der vorigen Verbindung erhalten, farblose, sich schwach röthende Nadeln.

Aus **p-Diphenylbenzol** (Schmp. 205°) haben H. Schmidt und G. Schultz[3]) ein Trinitroprodukt, $C^{18}H^{11}(NO^2)^3$, weisse, bei 190° schmelzende Nadeln und ein Dinitroprodukt, $C^{18}H^{12}(NO^2)^2$, lange, gelbe, bei 264° schmelzende Nadeln dargestellt. Das Trinitroprodukt wird von CrO^3 in Eisessig nicht angegriffen. Durch Oxydation des Isodiphenylbenzols mit CrO^3 in Eisessig haben dieselben Autoren neben Benzoësäure noch eine bei 160° schmelzende Säure erhalten, welche sie für m-Diphenylcarbonsäure erklären.

1) Berl. Ber. 11, 1301.
2) Berl. Ber. 11, 1623.
3) Berl. Ber. 11, 1755.

Digitized by Google

Nach L. Barth und G. Goldschmiedt[1]) ist der von O. Rembold[2]) **Ellagen** genannte Kohlenwasserstoff **Fluoren:** Die Ellagsäure wurde nach dem Verfahren von Löwe[3]) aus Dividivischoten (Caesalpina coriaria) gewonnen, mit der Modification, dass die Zersetzung der Ellaggerbsäure durch einfaches Eindampfen der rückständigen Lösung bewirkt wurde. Diese Ellagsäure gab mit der 15-fachen Menge Zinkstaub erhitzt Fluoren, dessen Dibrom-, Dinitroverbindung und Pikrat dargestellt und mit den Angaben anderer Autoren verglichen wurde.

Fluoren weist R. Anschütz[4]) in Gemischen mit Phenanthren und Anthracen dadurch nach, dass er das Gemisch mit Chromsäuremischung oxydirt und darauf das Produkt mit Wasserdampf destillirt. Die mit Wasserdämpfen übergehenden Produkte werden aus Weingeist umkrystallisirt. Es scheiden sich, im Falle Fluoren vorhanden war, compacte Krystalle von Diphenylenketon aus.

R. Fittig und A. Schmitz[5]) theilen die Resultate ihrer Untersuchung des Diphenylenmethans im Zusammenhange mit. Dem früheren Referate[6]) über diese Arbeit ist zuzufügen, dass das Pikrat des Diphenylenmethans bei 79—80° schmilzt.

Ueber **Carbazol**, O. Zeidler[7]).

Erhitzt man nach R. Anschütz[8]) Anthrachinon, gemischt mit der zwanzigfachen Menge Aetzkalk, so findet sich unter den Zersetzungsprodukten, die etwa 5pCt. des angewandten Chinons betragen, neben kleinen Mengen Diphenyl, Anthracen und Fluoren, als Hauptprodukt **Diphenylenketon.** Diese vier Körper trennt man von dem grossentheils unzersetzt übergegangenen Anthrachinon durch Wasserdampf, entfernt alsdann das Anthracen bis auf Spuren durch Behandeln mit Alkohol und zerlegt den Rest durch Destillation in drei Fractionen. Häufiges, langsames Krystallisiren aus Alkohol, Aussuchen und Vereinigen der zusammengehörigen Krystalle lieferten von Diphenyl und Fluoren Material genug zur Bestimmung scharfer Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe selbst, sowie des Dibromdiphenyls und der Fluorenpikrinsäure. Nur vom Diphenylenketon erhielt Verf. genügend viel reine Substanz (0.5 Gr. aus 22 Gr. Anthrachinon), um nicht nur eine krystallographische Vergleichung der compacten, etwas dunkelgelben Krystalle mit ganz reinem, hellcitrongelbem, aus Diphensäure dargestelltem Diphenylenketon zu ermöglichen, sondern

1) Wien. Ber. 77, II, 207; Berl. Ber. 11, 846.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 317.
3) Z. anal. Ch. 14, 35.
4) Berl. Ber. 11, 1216.
5) Ann. Ch. 193, 134.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 429.
7) Ann. Ch. 191, 303; Wien. Ber. 76, II, 246; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 427.
8) Berl. Ber. 11, 1213.

Digitized by Google

auch, um durch die Elementaranalyse die Bildung von Diphenylenketon aus Anthrachinon sicher zu stellen. Die auf beide Arten erhaltenen Krystalle gehörten nach Bodewig dem rhombischen Systeme an und waren identisch. An diese Beobachtung knüpft R. Anschütz Betrachtungen über **Pyrocondensationen**, worauf verwiesen sei.

Diphenylenketon u. Phenylbenzoësäure (A. Schmitz[1]).

Diphensäure wird weder von verdünnter Salpetersäure, noch von alkalischer Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt. Beim Nitriren gibt sie Struve's Dinitrodiphensäure[2]), welche bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Diamidodiphensäure liefert, welche wahrscheinlich identisch ist mit dem bei 170° entstehenden Umwandlungsprodukt von Griess' Diamidodiphensäure[3]). Die freie Amidosäure ist ein in Wasser und in Alkohol fast unlösliches, in verdünnten Säuren leicht lösliches Pulver; Schmp. 250—251°. Chlorhydrat, farblose, fettglänzende Blättchen. Chlorostannat, durchsichtige, quadratische Prismen (Julius Hummel[4]). Eine Dijoddiphensäure, $C^{12}H^6J^2(COOH)$, hat G. Schultz[5]) aus der von Griess[6]) beschriebenen Diamidodiphensäure nach bekannten Reactionen dargestellt. Dijoddiphensäure ist krystallinisch; Schmp. 260°. Natriumamalgam verwandelt sie in Diphensäure.

Isodiphensäure haben R. Fittig und F. Gebhard[7]) durch Schmelzen von Diphenylenketoncarbonsäure[8]) mit KOH dargestellt. Aus siedendem Wasser krystallisirt bildet sie kleine, farblose Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 216°. Bariumsalz, $C^{14}H^8O^4Ba + 6H^2O$, schöne, büschelförmig vereinigte, dicke, durchsichtige Prismen; verliert bei 130° 5 Mol. H^2O; das letzte bei 190—200°. Calciumsalz, $C^{14}H^8O^4Ag^2$, weisser Niederschlag. Erhitzt man Isodiphensäure mit Kalk, so wird sie glatt in Diphenylenketon und CO^2 gespalten.

Diphenylmethangruppe.

Diphenylmethan aus Benzhydrol, s. bei Pinakolinen.

p-Tolylphenylcarbinol. $\begin{matrix} CH^3\text{–}C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix}\Big\rangle CHOH$, haben E. und O. Fischer[9]) durch Behandlung von p-Tolylphenylketon mit Natrium-

1) Ann. Ch. 193, 115; s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1877, 430.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 430.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 416.
4) Ann. Ch. 193, 128.
5) Berl. Ber. 11, 216.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 416.
7) Ann. Ch. 193, 155.
8) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 500.
9) Ann. Ch. 194, 265.

Digitized by Google

amalgam in alkoholischer Lösung erhalten. Farblose, seideglänzende, meist concentrisch gruppirte Nadeln; Schmp. 52—53°.

Benzylkresol, $C^7H^7_C^6H^3CH^3OH$, stellten E. Paterno und G. Mazzara[1]) dar, indem sie Benzylchlorid in Gegenwart von Zink auf p-Kresol einwirken liessen. Schwach gelb gefärbte, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit. Siedep. 240° bei 40 Mm. Druck. Acetylderivat, farblose Flüssigkeit, Siedep. 245° bei 40 Mm. Druck. Durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure erhielten P. und M. aus dem Benzylkresol die Säure $C^7H^7_C^6H^2COOHCH^3OH$ (Schmp. 164—166°).

Benzylcymol, $C^7H^7_C^6H^3CH^3C^3H^7$, erhielt G. Mazzara[2]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Cymol (aus Campher) bei Anwesenheit von Zinkstaub. Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch; Siedep. 296—297°, spec. Gew. 0,98701 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Gibt mit rauchender Schwefelsäure eine Disulfosäure, $C^{17}H^{18}(SO^3H)^2$. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung oder verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem Benzylcymol eine bei 266° schmelzende Säure, welche bisher nicht völlig gereinigt werden konnte.

Diphenylmethylmethan[3]), $(C^6H^5)^2{=}CH_CH^3$, aus Acetophenonpinakolin, siehe bei Pinakolinen.

Diphenoläthan, $C^2H^4{=}(C^6H^4OH)^2$, aus Phenol und Paraldehyd unter Zusatz von $SnCl^4$, von R. Fabinyi[4]) dargestellt, lässt sich bei 10 Mm. und 225—230° unzersetzt destilliren, höher erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung weisser Dämpfe. Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering. Aus Benzol krystallisirt es, anscheinend mit ½ Mol. C^6H^6, in weissen, concentrisch gruppirten, starken Nadeln, aus Wasser in weichen, stark glänzenden Blättchen; Schmp. 122°. In der wässerigen Lösung erzeugt basisches Bleiacetat einen weissen, voluminösen Niederschlag, der sich in Essigsäure leicht löst; Eisenchlorür gibt einen gelbbraunen Niederschlag, salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung. Die Oxydation ergab noch kein sicheres Resultat. Dibenzoyläther, $C^{14}H^{12}O^2(C^7H^5O)^2$, krystallisirt am schönsten aus Aceton in messbaren, zugespitzten Prismen; Schmp. 152°.

Dithymoläthan[5]), $CH^3_CH{=}\left(C^6H^2{<}\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\\OH\end{matrix}\right)^2$, hat A. Steiner[6]) aus Paraldehyd und Thymol unter Zusatz von $SnCl^4$ und Chloroform

1) Gaz. ch. it. 8, 303.
2) Gaz. ch. it. 8, 508.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 421.
4) Berl. Ber. 11, 283.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 423; 1877, 437; dort Dithymyläthan genannt.
6) Berl. Ber. 11, 287.

Digitized by Google

erhalten. A. St. findet den Schmp. 185° (früher gab ihn Jäger zu 180° an). Diacetäther, aus Alkohol, kleine, farblose Nadeln; Schmp. 100°; unzersetzt destillirbar. Dibenzoyläther, farblose Nadeln; Schmp. 190°; unzersetzt destillirbar. Diäthyläther, krystallisirt aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten Nadeln; Schmp. 72°. Bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure gibt das Dithymoläthan Thymochinon, ebenso mit Chromsäuremischung. CrO^3 in Eisessig gibt eine schmierige, nach Thymol riechende Substanz.

Diphenylmethylessigsäure, $\begin{matrix}(C^6H^5)^2 \\ CH^3\end{matrix}{>}C_COOH$, haben W. Thörner und Th. Zincke[1]) durch Oxydation des Acetophenonpinakolins oder des rohen bei 300—325° siedenden Oeles, woraus Acetophenonpinakon abgeschieden wurde (s. Pinakoline), erhalten. Bei Anwendung des Oeles entstand sie neben p-Benzoylbenzoësäure. Sie bildet weisse Blättchen oder (aus Alkohol) glänzende, gut ausgebildete, würfelförmige Krystalle; Schmp. 173°. Es werden beschrieben Alkali-, NH^4-, Ba-, Cu- und Ag-Salz und Methyläther (flüssig). Säure gibt bei Oxydation Benzophenon, CO^2 und Benzoësäure.

Phenylzimmtsäure, $C^6H^5_CH{=}C{<}\begin{matrix}C^6H^5 \\ COOH\end{matrix}$, hat A. Oglialoro[2]) durch Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Acetanhydrid auf 150—160° in einem Oelbade erhalten. Die Säure krystallisirt in haarfeinen, wolligen Nadeln; Schmp. 169°. Einbasisch. Ba-salz + $4H^2O$, Pb- und Ag-salz sind wasserfreie Niederschläge. Natriumamalgam verwandelt die Säure in Dibenzylcarbonsäure von Wurtz[3]).

Diphenylmethyläthylmethan, $(C^6H^5)^2{=}C{<}\begin{matrix}CH^3 \\ C^2H^5\end{matrix}$, aus Acetophenonpinakolin (siehe Pinakoline) ist nach W. Thörner und Th. Zincke[4]) identisch mit von Radziszewski und von Engler und Bethge[5]) aus Bromäthylbenzol erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Ditolylphenylmethan, $C^6H^5_CH{=}(C^6H^4_CH^3)^2$, haben W. Thörner und Th. Zincke[6]) beim Erhitzen von β-Tolylphenylketon mit Jodwasserstoff und Phosphor erhalten; glasglänzende Prismen, Schmp. 55—56°.

Diphenylenphenylmethan, $\begin{matrix}C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4\end{matrix}{>}CH_C^6H^5$, hat W. Hemi-

1) Berl. Ber. **11**, 1993.
2) Gaz. ch. it. **8**, 429.
3) Compt. rend. **68**, 1298.
4) Berl. Ber. **11**, 1990.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 423 (Diphenylbutan).
6) Berl. Ber. **11**, 70; s. auch bei Pinakolinen.

Digitized by Google

lian [1]) auf folgende Weise dargestellt: Ein Gemisch von 12 Gr. P^2O^5 mit einer gesättigten Lösung von 10 Gr. Fluorenalkohol [2]) in reinem Benzol wurde 5 St. lang in geschlossenen Röhren auf 140—150° erwärmt; die Reactionsmasse nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen und das überschüssige Benzol auf dem Wasserbad verdunstet. Der Rückstand, eine dunkelrothe harzige Masse, wurde über freiem Feuer destillirt; weit über 360° ging eine krystallinisch erstarrende Masse über, welche, aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, den bei 145,5° schmelzenden Kohlenwasserstoff lieferte. Dampfd. im Schwefeldampf 8,4. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem früher aus Triphenylmethanchlorid beim Erhitzen auf über 200° entstehenden und Diphenylphenylenmethan genannten Kohlenwasserstoff, für welchen H. früher den Schmp. 138° angab und dann die Formel $(C^6H^5)^2{=}C{=}C^6H^4$ zutheilte [3]). E. und O. Fischer, welche diese Identität gleichzeitig mit W. Hemilian constatirten, geben an, dass der Kohlenwasserstoff mit rauchender Salpetersäure behandelt und bei nachfolgender Amidirung kein Leukanilin liefert. E. und O. Fischer zeigen ferner [4]), dass bei dem Erhitzen von Triphenylmethanchlorid über 200° sich nicht allein Diphenylenphenylmethan, sondern reichlich Triphenylmethan bildet, dass aber die Bildung dieses letztern Kohlenwasserstoffs fast ganz vermieden werden kann, wenn man dem Triphenylmethanchlorid etwas Triphenylcarbinol beimischt. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs ergibt sich ausser aus der neuen Synthese auch aus dem von W. Hemilian untersuchten Verhalten bei der Oxydation. Wird der Kohlenwasserstoff mit Chromsäuremischung gekocht, so entsteht CO^2 und β-Benzoylbenzoësäure (Schmp. der krystallwasserhaltigen Säure 93—94°) [5]).

Diphenylentolylmethan, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>CH\text{—}C^6H^4\text{—}CH^3$, hat W. Hemilian [6]) aus Fluorenalkohol und Toluol, wie das Diphenylenphenylmethan (siehe oben) dargestellt. Es krystallisirt aus Eisessig in feinen, seideglänzenden Nadeln; Schmp. 128°; Dampfd. in Schwefeldampf 8,75. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Gibt bei Oxydation mit Chromsäuremischung eine feste Säure, deren Ba- und Ag- löslich sind.

1) Berl. Ber. **11**, 202.

2) Barbier, Jahresber. f. r. Ch. 1875, 322; Friedländer, Jahresber. f. r. Ch. 1877, 431.

3) E. u. O. Fischer, Berl. Ber. **11**, 612; W. Hamilian, Berl. Ber. **11**, 837.

4) Ann. Ch. **194**, 257.

5) Zincke u. Plascuda (Jahresber. f. r. Ch. 1873, 362) fanden den Schmp. 85—87°.

6) Berl. Ber. **11**, 203.

Digitized by Google

Aus den Mutterlaugen der beiden beschriebenen Kohlenwasserstoffe erhielt W. H. ein Gemenge krystallinischer Kohlenwasserstoffe, die nicht näher untersucht wurden.

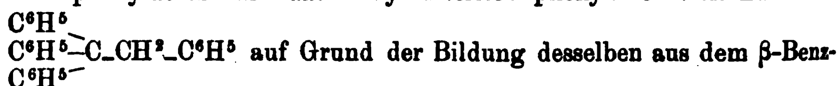
Das Tetraphenyläthan ist jetzt nach sechs Methoden erhalten worden: von Staedel[1]) durch Reduction des Benzophenons mit Zinkstaub, von Gräbe[2]) aus dem Benzpinakon mit Jodwasserstoff und Phosphor, von Zagoumeny[3]) bei Einwirkung von Salzsäure und Zink auf in Eisessig gelöstes Benzhydrol, von Thörner und Zincke[4]) aus Benzpinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff, von C. Engler[5]) aus dem pinakonartigen Sulfid des Benzophenons und aus dem Chlorid des Benzhydrols. Löst man das bei 151° schmelzende Schwefelderivat des Benzophenons, welches ohne Schwierigkeit in beliebigen Mengen aus Benzophenon zu erhalten ist, bis zur Sättigung in kochendem Alkohol, trägt in die Lösung einen Ueberschuss von Kupfer (erhalten durch Fällung aus Kupfervitriol mit Zink) ein und kocht das Ganze während mehrerer Stunden am aufrecht stehenden Kühler, so ist unter Bildung von Schwefelkupfer die ganze Menge des Sulfides in Tetraphenyläthan umgewandelt. Man filtrirt heiss ab und erhält aus dem Filtrat den Kohlenwasserstoff sofort in nadelförmigen Kryställchen, die in den meisten Fällen schon vollkommen rein sind. Ein eventueller, geringer Schwefelgehalt gibt sich an der intensiv blauen Färbung des über seinen Schmelzpunkt erhitzten Kohlenwasserstoffs zu erkennen. Die Ausbeute ist sehr gut; es wurden aus 124 Gr. des Sulfides 98 Gr. Tetraphenyläthan erhalten. Der Theorie nach hätten 104 Gr. entstehen sollen. Auch beim Erhitzen des pinakonartigen Sulfides mit Kupfer im trockenen Zustande bildet sich Tetraphenyläthan. Einige Gramm des Sulfides werden mit der zehnfachen Gewichtsmenge reducirter Kupferfeile gemischt und in einer weithalsigen Glasretorte der trockenen Destillation unterworfen. Im Hals der Retorte setzt sich der Kohlenwasserstoff in krystallinischen Gruppen fest, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren reines Tetraphenyläthan liefern. Die Ausbeute ist auch hierbei eine recht gute. Tetraphenyläthan aus dem Chlorid des Benzophenons (Diphenylchlormethan) $(C^6H^5)^2CHCl$. Man erhält die letztere Verbindung leicht durch Einleiten von trockener Salzsäure in kaltgehaltenes Benzhydrol, wobei das letztere zu einer hellgelben, in der Winterkälte erstarrenden Flüssigkeit zerfliesst. Man löst im Benzol, trägt Natrium ein und kocht circa 4 Stunden am aufrecht stehenden Kühler, filtrirt heiss und erhält, wenn nicht zu viel Benzol zur Lösung genommen

1) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 304.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 326.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 306.
4) Berl. Ber. **11**, 67.
5) Berl. Ber. **11**, 926.

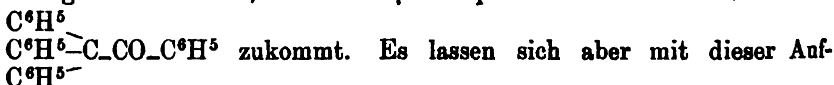
Digitized by Google

war, beim Erkalten den Kohlenwasserstoff sofort in guten Krystallen. Andernfalls wird verdampft und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Mutterlauge bildet nach dem Verjagen des Benzols einen röthlichen Syrup, aus dem sich durch fractionirtes Destilliren noch ein beträchtliches Quantum des bei 261° siedenden, bei 26° schmelzenden Diphenylmethans isoliren liess.

Das nach den beiden zuletzt beschriebenen Methoden erhaltene Tetraphenyläthan zeigt in allen Eigenschaften vollkommenste Uebereinstimmung mit Ausnahme des Schmelzpunktes, als welcher bei dem aus Sulfid dargestellten immer 206°, bei dem aus Diphenylchlormethan 207° gefunden wurde. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens, selbst Sublimirens ergab sich hierin keine vollkommene Uebereinstimmung, gewiss doch nur die Folge einer hartnäckig anhaftenden Spur von Verunreinigung. In Alkohol, besonders in kaltem, löst sich der Kohlenwasserstoff nur schwer, leichter in Aether und Benzol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und scheidet sich besonders aus letzterer Lösung bei langsamem Verdunsten in schönen, grossen Krystallnadeln ab. Thörner und Zincke betrachten das Tetraphenyläthan als das unsymmetrisch phenylirte Aethanderivat:


C^6H^5
$C^6H^5 \rangle C–CH^2–C^6H^5$ auf Grund der Bildung desselben aus dem β-Benz-
C^6H^5

pinakolin mit Phosphor und Jodwasserstoff, da sie schon früher nachgewiesen haben, dass dem β-Benzpinakolin die Formel:


C^6H^5
$C^6H^5 \rangle C–CO–C^6H^5$ zukommt. Es lassen sich aber mit dieser Auf-
C^6H^5

fassung die von Engler mitgetheilten Bildungsweisen des Tetraphenyläthans schwer vereinigen. Engler ist daher geneigt, den Kohlenwasserstoff als symmetrisches Tetraphenyläthan aufzufassen. Es sprechen dafür auch die anderen Entstehungsweisen des Tetraphenyläthans aus Benzophenon mit Zinkstaub und aus Benzhydrol mit Zink und Salzsäure. Demnach müsste dann bei der Einwirkung von Phosphor und Jodwasserstoff auf das Pinakolin eine Umlagerung der Phenylgruppen eingetreten sein, oder unter Bildung anderweitiger Nebenprodukte eine weitergehende Zersetzung des Pinakolins stattgefunden haben. Eine Sulfosäure des Tetraphenyläthans (Tetrasulfosäure) erhält man durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs im 8-fachen seines Gewichtes an englischer Schwefelsäure, die dabei auf dem Sandbade vorsichtig erwärmt werden muss. Das Barytsalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und kann nur in krystallinischen Massen erhalten werden. Die freie Sulfosäure ist in Wasser und in Alkohol löslich, kaum in Aether und in Chloroform. Aus Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten im Vacuum

Digitized by Google

häufig als eine prächtige krystallinische Masse ab, die aber beim weiteren Eintrocknen zu einem amorphen, gelblich gefärbten Pulver zerfällt, das an der Luft wieder rasch zerfliesst. Aus der Sulfosäure entsteht beim Schmelzen mit Kalihydrat ein Phenol, $C^{26}H^{18}(OH)^4$. Dasselbe fällt beim Verdünnen der gelösten Schmelze mit Wasser in Form brauner Flocken, die nach Entfärben mit Thierkohle aus einer mit Wasser bis zum eintretenden Opalisiren versetzten alkoholischen Lösung und bei ganz langsamem Verdunsten in fast farblosen, schuppenförmigen Blättchen erhalten wurden. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether, konnte jedoch nur auf oben beschriebene Art krystallisirt erhalten werden. Die übrigens immer noch schwach gefärbten, Krystallblättchen schmelzen bei 248°. Ein Tetranitroprodukt $C^{26}H^{18}(NO^2)^4$ entsteht beim Nitriren. Mit Zinn und Salzsäure bildet sich daraus ein Amidoderivat, das mit Salzsäure ein aus wässeriger Lösung in hygroskopischen Krystallen zu erhaltendes Salz bildet. Mit Chlorzinn bildet dieses Salz eine gut krystallisirende Doppelverbindung. Bei der Einwirkung von Brom ergaben sich noch keine glatten Resultate.

Polymeres des Tetraphenyläthylen's siehe bei Pinakolinen.

Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol, $C^{16}H^{12}$, (siehe bei Pinakoline der aromatischen Reihe (A. Breuer und Th. Zincke) [1]) bildet feine, glänzende Blättchen; Schmp. 101—101,5°; Sdp. 345—346°; mit Wasserdämpfen flüchtig; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Salpetersäure nitrirt, Brom substituirt und Schwefelsäure erzeugt Sulfosäure (leicht lösliches Bariumsalz). Gibt bei Oxydation ein Chinon, $C^{16}H^{10}O^2$, goldgelbe, glänzende Nadeln, Schmp. 109—110°; wird in Lösung vom Lichte verändert; scheint sich zu polymerisiren; ein so erhaltenes, weisse Blättchen bildendes Product schmolz bei 211—211,5° und eines bei 240°. Beide geben beim Sublimiren wieder das ursprüngliche Chinon. Schweflige Säure verwandelt das Chinon in ein Chinhydron $C^{32}H^{22}O^4$, stahlblaue undurchsichtige Nadeln. Alkalien führen das Chinon in ein Oxychinon, $C^{16}H^{10}O^3$ über; schwach dichroitische Nadeln; Schmp. 143,5—144,5°; Säure; bildet Salze: $C^{16}H^9RO^3$. Acetylderivat, $C^{16}H^9O^3(C^2H^3O)$, sechsseitige Täfelchen, Schmp. 110—111°; Benzoylderivat, $C^{16}H^9O^3(C^7H^5O)$, gelbe, monokline Krystalle; Schmp. 120—121°. Oxychinon gibt bei Reduction durch schweflige Säure Oxychinhydron, stahlblaue Blätter oder Nadeln, Schmp. 154—155°; durch Zinnchlorür oder besser durch HJ Oxyhydrochinon, feine, lange Nadeln, Schmp. 72—73°. Chinon gibt mit Zinnchlorid oder mit HJ ein Hydrochinon, farblose Nadeln, Schmp. 92—93°.

1) Berl. Ber. 11, 1403.

Digitized by Google

Ammoniak verwandelt das Chinon[1]) in eine Verbindung $C^{16}H^{9}(OH)\langle{}^{O}_{NH}\rangle$, rubinrothe Blätter. Schmp. 173,5—174°. Acetanhydrid verwandelt dieses Imid in eine Diacetverbindung, $C^{16}H^{9}(OC^{2}H^{3}O)\langle{}^{O}_{N}\rangle_{-C^{2}H^{3}O}$, glänzende, goldgelbe Nadeln, Schmp. 200—201°. Das Imid wird von Alkalilauge, sowie von rauchender Salzsäure (bei 140—150°) in Oxychinon verwandelt. Bei Oxydation durch CrO^{3} liefert es das Chinon, mit Chromsäuremischung Benzoësäure und mit Kaliumpermanganat Benzoësäure und Phtalsäure.

Triphenylmethan, Rosanilin und Aurin.

Triphenylmethan ist von Emil und Otto Fischer[2]) eingehend untersucht und in nahe Beziehung zum Rosanilin gebracht worden. Verff. stellten es nach dem neuen Verfahren von Friedel und Crafts[3]) dar. Ein Gemenge von 200 Gr. Chloroform und 700 Gr. reinen trockenen Benzols wurde bei Zimmertemperatur allmälig mit Aluminiumchlorid in der Weise versetzt, dass stets eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfand; nach sechs bis acht Stunden war es nöthig, die Reaction durch Erwärmen auf etwa 60° zu unterstützen und mit dem Zusatz von Aluminiumchlorid fortzufahren, bis die Salzsäureentwicklung beinahe aufhörte, was nach ungefähr 30 Stunden der Fall war. Die Flüssigkeit schied sich dabei in zwei Schichten, eine oben schwach braun gefärbte, wesentlich aus Benzol bestehende und eine untere theerige Masse, welche die Aluminiumverbindungen und den grössten Theil des Triphenylmethans, wahrscheinlich in Verbindung mit Aluminiumchlorid, enthielt. Die ganze Masse wurde ohne Weiteres unter Umschütteln in Wasser eingegossen, wobei man die Temperatur zweckmässig bis zum Siedepunkt des Benzol steigen liess; die Benzolschicht schied sich alsdann rasch ab und konnte von der wässerigen Lösung getrennt werden. Dieselbe wurde von einer nicht unbeträchtlichen Menge schwarzer, harziger Flocken und dem noch anhaftenden Wasser durch Filtration befreit und nach Vereinigung mehrerer solcher Portionen direct aus der Kupferblase destillirt. Nach Entfernung des Benzols, dem kleinere Mengen von Toluol beigemengt zu sein schienen, stieg das

1) Auf theoret. Betrachtung Zincke's über die Einwirkung von NH^{3} auf Chinone sei verwiesen. (Berl. Ber. **11**, 1998 Anm.)

2) Ann. Ch. **194**, 242; Berl. Ber. **11**, 195; 612; 1079; 1598; Münch. Ber. 1878, 210.

3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 273.

Digitized by Google

Thermometer rasch auf ca. 200°, wo gewöhnlich eine kurze HCl-entwicklung begann, die von der Zersetzung complicirter Chloride herzurühren scheint, und um so grösser war, je weniger die Reaction bei ungenügendem Zusatz von Aluminiumchlorid zu Ende geführt war. Die nach Beendigung der HCl-abspaltung von 200—300° übergehende Fraction bestand grösstentheils aus Diphenylmethan, welches durch wiederholte Fractionirung leicht rein erhalten wurde. Ueber 300° beginnt die Destillation des Triphenylmethans, welche ohne Thermometer fortgesetzt wurde, bis die übergehende Masse dunkelbraun gefärbt war. In der Retorte bleibt alsdann eine asphaltartige Masse, welche nicht weiter verwerthet wurde. Das rohe Triphenylmethan wurde durch neue Destillationen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Verf. erhielt so aus 700 Gr. Chloroform 200 Gr. reines Triphenylmethan und ca. 140 Gr. Diphenylmethan. Die Entstehung des Letzteren, welche z. Th. die verhältnissmässig geringere Ausbeute an Triphenylmethan bedingt, ist insoferne von Interesse, als sie einen Fingerzeig für die Aufklärung des complexen Verlaufs der Reaction zu geben scheint. Man hat es hier offenbar neben der normalen Abspaltung von HCl aus dem $CHCl^3$ und verschiedenen Benzolen mit einer theilweisen Reduction der als Zwischenprodukte auftretenden aromatischen Chloride zu thun. Eine ähnliche Beobachtung haben Verff. auch bei Wiederholung der Versuche von Friedel und Crafts über die Einwirkung von CCl^4 auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wo Tetraphenylmethan entstehen soll, gemacht. Der hiebei gewonnene feste Kohlenwasserstoff bestand zum grössten Theil aus Triphenylmethan. Tetraphenylmethan konnte nicht isolirt werden. Trinitrotriphenylmethan, $C^{19}H^{13}(NO^2)^3$, (schon von Hemilian[1]) dargestellt) wird am besten erhalten, wenn man das feingepulverte Triphenylmethan in einem grossen Ueberschuss von gutgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) einträgt. Die Lösung erfolgt langsam und kann zum Ende durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Aus der Lösung wird das Nitroprodukt durch Wasser gefällt und dann aus Eisessig umkrystallisirt. Aus der Eisessiglösung des rohen Nitrirungsproduktes krystallisirt zuerst das bei 206—207° schmelzende Trinitrotriphenylmethan, später scheidet sich ein langsam erstarrendes Oel ab, welches nicht näher untersucht wurde. Durch Reduction wird das Trinitrotriphenylmethan in p-Leukanilin, $C^{19}H^{13}(NH^2)^3$, überführt; Oxydation verwandelt es in Trinitrotriphenylcarbinol, $C^{19}H^{12}(NO^2)^3OH$. Um diese Verbindung darzustellen, löst man Trinitrotriphenylmethan in heissem

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 421.

Digitized by Google

Eisessig und ersetzt die auf etwa 50° abgekühlte Lösung mit CrO^3. Auf Wasserzusatz wird dann das Trinitro-carbinol in weissen Flocken gefällt. Aus heissem Benzol scheidet es sich in farblosen Krystallen ab; Schmp. 171—172°; schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leichter in heissem Benzol und Eisessig. Aus heissem Eisessig scheidet es sich beim Erkalten in kleinen, flächenreichen, compacten Krystallen ab. Aus Triphenylcarbinol lässt sich dieser Körper durch Nitriren nicht gewinnen, da dieses in der Kälte von Salpetersäure nicht angegriffen wird und in der Wärme ganz andere Nitroverbindungen liefert. Triphenylmethanchlorid, $CCl(C^6H^5)^3$, schon von Hemilian dargestellt, wird beschrieben. Nach Hemilian's früherer Angabe [1]) soll sich beim Erhitzen dieses Chlorids über 200° ein Kohlenwasserstoff $C^{19}H^{14}$ bilden, dem H. die Formel $(C^6H^5)^2{=}C{=}C^6H^4$ gab. E. und O. F. fanden nun, dass dieser Kohlenwasserstoff Diphenylenphenylmethan, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\rangle CH{-}C^6H^5$, ist, welchen Hemilian [2]) neuerdings aus Fluorenalkohol dargestellt hat [3]). Zu dem gleichen Resultat gelangt auch Hemilian [4]). Bringt man Triphenylmethanchlorid in kalter, verdünnter Benzollösung mit Zinkäthyl zusammen, so entwickelt sich unter stärkerer Erwärmung ein brennbares Gas. Die Lösung enthält dann reines Triphenylmethan. Triphenylacetonitril, $(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}(CN)$, entsteht in fast quantitativer Weise beim einstündigen Erhitzen von Triphenylmethanchlorid mit einem Ueberschuss von getrocknetem Quecksilbercyanid auf 150—170°. Die erkaltete und geriebene Schmelze wird mit Benzol ausgekocht und die von der Quecksilberverbindung abfiltrirte, schwachbraune Lösung vorsichtig mit Ligroïn versetzt. Es scheidet sich hierbei der grösste Theil der Verunreinigungen in Form von schmutzig gelb gefärbten Flocken ab. Aus dem farblosen Filtrate krystallisirt beim Eindampfen das Nitril in ziemlich reinem Zustande. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig genügt, um die Substanz in gut ausgebildeten, farblosen, langen, dreiseitigen Prismen zu gewinnen. Das Nitril schmilzt bei 127,5°, leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn; unzersetzt destillirbar. Gibt mit conc. Salpetersäure erst beim Kochen Nitroprodukte, die aber in keiner Beziehung zum Rosanilin stehen. Triphenylessigsäure, $(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}COOH$, entsteht aus dem sehr schwer zu verseifenden Nitril beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220°. Die Säure ist in Alkohol, Ligroïn und Holzgeist ziemlich leicht löslich, etwas schwieriger in Eisessig.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 428.
2) Berl. Ber. 11, 202.
3) Siehe pag. 397.
4) Berl. Ber. 11, 857.

Digitized by Google

Aus der heissen Eisessiglösung scheidet sie sich in farblosen, flächenreichen, compacten Krystallen, oder in feinen sechsseitigen Blättchen oder Prismen ab. Schmp. nicht genau bestimmbar; beginnt bei 230° zu erweichen und ist erst über 260° geschmolzen; hiebei entweicht etwas CO^2, und es entsteht ein wenig Triphenylmethan. Beim raschen Erhitzen sublimirt ein Theil der Säure. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nur langsam ein; Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugt ein in Alkalien mit braunrother Farbe lösliches Nitroprodukt. Versetzt man die Lösung des Nitroprodukts in Eisessig mit Zinkstaub, so nimmt die Flüssigkeit in gelinder Wärme zuerst die Farbe der Rosanilinsalze an und verliert dieselbe bei fortgesetzter Reduction wieder.

Triphenylcarbinol und Triphenylmethan aus β-Benzpinakolin (s. bei Pinakoline).

p-Tolyldiphenylmethan, $(C^6H^5)^2{=}CH{-}C^6H^4{-}CH^3$, haben E. und O. Fischer aus dem von W. Hemilian[1]) bei der Einwirkung von P^2O^5 auf ein Gemenge von Benzhydrol und Toluol erhaltenen Oel, welches W. H. unter dem Namen Diphenyltolylmethan beschrieben hat, das aber nach E. und O. F. ein Gemenge verschiedener, wahrscheinlich isomerer Kohlenwasserstoffe ist, dadurch abgeschieden, dass sie das Oel längere Zeit stark abkühlten und die sich dabei ausscheidenden Krystalle rasch abpressten. Sie erhielten nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Holzgeist, unter Zusatz von Thierkohle, feine, farblose Prismen, Schmp. 71°. Den gleichen Kohlenwasserstoff erhielten E. und O. F., als sie p-Tolylphenylcarbinol (siehe pag. 395) mit überschüssigem Benzol und P^2O^5 auf 130—150° erhitzten. Der Kohlenwasserstoff ist in heissem Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Ligroïn; destillirt über 360°. Bei Oxydation gibt er ein schlecht krystallisirendes Carbinol (nicht analysirt) und dann eine Säure, die vielleicht mit der früher von Hemilian beschriebenen identisch ist[1]). Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitroprodukte aus dem Kohlenwasserstoff, welche bei Reduction mit Zinkstaub in Eisessig ein Gemenge von Amidobasen geben, die durch Oxydation, ähnlich wie Leukanilin, in roth- und blauviolette, jedoch vom Rosanilin verschiedene Farbstoffe umgewandelt werden. Als ein mit obigem isomeres Tolyldiphenylmethan betrachtet E. und O. F. nunmehr den früher[2]) von ihnen aus Leukanilin dargestellten Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{18}$. Dieser gibt bei der Oxydation mit CrO^3 in Eisessig eine indifferente Verbindung, welche früher für ein Keton,

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 421. 2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 314.

Digitized by Google

$C^{20}H^{16}O$, jetzt für Tolyldiphenylcarbinol, $\begin{matrix} C^7H^7 \\ (C^6H^5)_2 \end{matrix}\!\!>\!C.OH$, erklärt wird. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs wird jetzt zu 59—59,5° (früher 58°) angegeben, der des Carbinols zu 150°. Gegen rauchende Salpetersäure zeigt dieses Tolyldiphenylmethan genau dasselbe Verhalten wie das Triphenylmethan. Es entsteht dabei ein Gemenge von Nitrokörpern, deren Trennung bis jetzt noch nicht gelungen, deren eines aber bei der Reduction durch Zinkstaub in Eisessig Leukanilin liefert.

Als Triamidoderivat des Triphenylmethans erkannten E. und O. F. das aus Rosenstiehl's **a-Rosanilin**[1]) entstehende Leukanilin und als Triamidoderivat des zweiten Tolyldiphenylmethans das gewöhnliche aus Rosanilin dargestellte **Leukanilin.** Diese Beziehungen haben E. und O. F. bewiesen, indem sie sowohl α-Leukanilin in Triphenylmethan, als auch umgekehrt, Triphenylmethan in α-Leukanilin überführten. Das gewöhnliche Rosanilin des Handels ist nach E. und O. F. ein Gemenge, welches jedoch im Wesentlichen aus einem Rosanilin besteht, an dessen Bildung o-Toluidin theilgenommen hat. E. und O. F. schlagen für die beiden Basen die Namen α- oder p-Rosanilin und Rosanilin vor. Die beiden Basen sind nicht isomer, wie Rosenstiehl annahm, sondern homolog. p-Rosanilin ist $C^{19}H^{17}N^3$ und Rosanilin, $C^{20}H^{19}N^3$. Die entsprechenden Leukoverbindungen sind $C^{19}H^{19}N^3$ (Triamidotriphenylmethan) p-Leukanilin und $C^{20}H^{21}N^3$ (Triamidotolyldiphenylmethan) gewöhnliches Leukanilin. Dieser Nomenclatur entsprechend sind die Namen der nun folgenden Verbindungen gewählt.

p-Rosanilin, $C^{19}H^{17}N^3$, entsteht nach Rosenstiehl aus p-Toluidin und Anilin; nach E. und O. F. bei Oxydation von p-Leukanilin mit syrupdicker Arsensäure[2]) und aus Trinitrotriphenylcarbinol. Man versetzt eine kalte, sehr verdünnte Lösung des Nitrokörpers in Eisessig mit etwas Zinkstaub; die Flüssigkeit nimmt momentan die intensive, prachtvolle Farbe der Rosanilinsalze an. Durch rasches Entfernen des Zinks und Versetzen der Lösung mit Ammoniak lässt sich der Farbstoff isoliren. Erst bei Zusatz von überschüssigem Reductionsmittel oder beim Erwärmen erfolgt dann Entfärbung der Lösung unter Bildung von p-Leukanilin. Diazo-p-rosanilin aus p-Rosanilin und salpetriger Säure, gibt ein Chlorid, $C^{19}H^{13}ON^6Cl^3$, und mit $AuCl^3$ ein gelbes, krystallinisches Golddoppelsalz, $C^{19}H^{13}ON^6Cl^3 + 3AuCl^3$. Beim Kochen des Chlorids

1) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 245.

2) Kleine Mengen werden auch beim Erhitzen des Chlorhydrats des p-Leukanilins auf 150—160° gebildet.

Digitized by Google

mit Wasser entsteht Aurin. Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol findet auch Zersetzung statt. Die entstehenden Produkte sind noch nicht isolirt. p-Leukanilin entsteht aus dem p-Rosanilin bei Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure. Das Chlorid hat die Formel $C^{19}H^{19}N^{3}(HCl)^{3} + H^{2}O$; farblose, feine Tafeln. Die freie Base ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der die grösste Aehnlichkeit mit Hofmann's Leukanilin hat. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus Trinitrotriphenylmethan bei Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. Diazo-p-Leukanilin, aus p-Leukanilin und salpetriger Säure; Chlorid krystallisirt sehr schwer; lässt sich durch Alkohol und Aether aus der wässerigen Lösung fällen. Formel $C^{19}H^{13}(N^{2}Cl)^{3}$. Diese Verbindung liefert beim Kochen mit Alkohol Triphenylmethan. Direct aus p-Leukanilin kann das Triphenylmethan gewonnen werden, wenn man p-Leukanilin in conc. Schwefelsäure löst und in diese Lösung nach Zusatz von etwas Wasser in der Kälte salpetrige Säuren einleitet, bis eine Probe mit Alkalien keine Base mehr abscheidet; sodann wird die Lösung in siedenden Alkohol eingetragen. Die nähere Beschreibung der Gewinnung des Kohlenwasserstoffs siehe Abhandlung. Aus 100 Gr. p-Leukanilin wurden 20 Gr. Triphenylmethan erhalten. Hydrocyan-p-rosanilin, $C^{19}H^{17}N^{3}(HCN)$, nach H. Müller's Vorschrift [1]) erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, meist viereckigen, schiefen Prismen. Ihr Chlorid zerfällt beim Erhitzen auf 180—190° ziemlich glatt in Salzsäure, Blausäure und p-Rosanilin. Diazohydrocyan-p-rosanilin: beim Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure, alkoholische Lösung des Hydrocyan-p-rosanilin's scheidet sich das Chlorhydrat, $C^{20}H^{12}N^{7}Cl^{3} + 2H^{2}O$, in farblosen, feinen Nadeln ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht hieraus unter Stickstoffentwicklung das von Gräbe und Caro aus Aurin und HCN dargestellte, in gelben Krystallen erscheinende Hydrocyanaurin, $C^{19}H^{12}(CN)(OH)^{3}$. Alkohol ruft eine complicirte Reaction hervor. Es wurde dabei ein in harzigen Flocken sich abscheidendes, Stickstoff enthaltendes Produkt abgeschieden. Dasselbe ist vielleicht isomer mit dem oben beschriebenen Triphenylacetonitril.

Als Rosanilin bezeichnen E. und O. F. den aus o-Toluidin und Anilin entstehenden Farbstoff, welcher der hauptsächlichste Bestandtheil des käuflichen Fuchsins ist. E. und O. F. beschreiben folgende Derivate desselben. Diazorosanilinchloraurat, $C^{20}H^{13}N^{6}Cl^{3} \cdot H^{2}O + 3AuCl^{3}$ [2]). Chloroplatinat, $(C^{20}H^{13}N^{6}Cl^{3} \cdot H^{2}O)^{2} + 3PtCl^{4} + 6H^{2}O$. Diazohydrocyanrosanilinchloraurat, $C^{20}H^{14}(CN)N^{6}Cl^{3} + 3AuCl^{3}$. Diazoleukanilinchloraurat, $C^{20}H^{15}N^{6}Cl^{3} + 3AuCl^{3} + H^{2}O$.

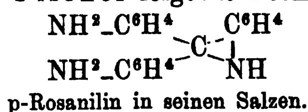
---

1) Zeitschr. f. Ch. 1866, 2.

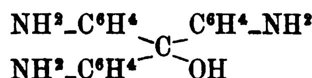
2) s. auch Jahresber. f. r. Ch. 1876, 314.

Digitized by Google

Auf Grund vorstehend beschriebener Versuche stellen E. und O. Fischer folgende Formeln auf:



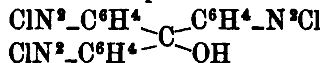
p-Rosanilin in seinen Salzen.



freies p-Rosanilin.



p-Leukanilin.



Diazo-p-rosanilinchlorid.

Zu diesen Formeln ist zu bemerken, dass eines der drei Stickstoffatome zu dem C des Methans in dem betreffenden C^6H^4 in der p-Stellung sich befindet, worauf die Abstammung aus p-Toluidin hinweist, dass aber das N-atom der NH-gruppe im Rosanilin in Rosanilinsalinsalzen zum C des Methans in der o-Stellung sich befindet. Bezüglich der Constitution des Rosanilins kommen Verff. zu dem Schluss, dass in diesem die Stellung der NH^2-gruppe dieselbe ist, wie im p-Rosanilin. Lässt man diese Ansicht gelten, so wird damit zugleich die Stellung der CH^3-gruppe zum Methankohlenstoff bis zu einem gewissen Grade bestimmt. Die p-Stellung ist für letztere ausgeschlossen, weil der aus Leukanilin gewonnene Kohlenwasserstoff verschieden von p-Tolyldiphenylmethan ist. Macht man nun weiter, wie beim p-Rosanilin, die Annahme, dass der Methankohlenstoff zur NH^2-gruppe dieses Benzolkerns in die p- oder auch in o-Stellung getreten ist, so bleibt für die Methylgruppe nur die m-Stellung übrig. Ueber die Natur der höheren Homologen des Rosanilins, wahrscheinlich die von Coupier und Rosenstiehl als Toluidin- und Xylidinroth beschriebenen Farbstoffe wird keine Ansicht geäussert. Verff. besprechen sodann noch die Constitution einiger wichtigen Farbstoffe, die als Derivate des Rosanilins bekannt sind; zunächst die Methylrosaniline, die phenylirten Rosaniline und die aus Dimethylanilin entstehenden Farbstoffe; ferner die Rosolsäuren und das Aurin. Hierauf sei verwiesen.

Einen Bericht über die Rosanilinfrage, speciell auch über die Arbeit von E. u. O. Fischer gibt R. v. Wagner[1]).

Als Triphenylmethanderivate sind wie das p-Rosanilin ausser dem von Hannimann[2]) beschriebenen Formonyltridimethylanilin noch eine von Otto Fischer[3]) aus Bittermandelöl oder Benzalchlorid und Dimethylanilin erhaltene Verbindung zu betrachten. Diese Verbindung, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, gibt beim Nitriren eine Hexanitroverbindung, welche prachtvolle, goldgelbe Nädelchen, Schmp. 200°, bildet. Bei Einwir-

1) Dingl. pol. J. **228**, 174; Monit. scient. [2] **8**, 38.

2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 286.

3) Berl. Ber. **11**, 950; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 437.

Digitized by Google

kung von Oxydationsmitteln liefert sie einen grünen Farbstoff. An diese Verbindungen reihen sich an eine aus Furfurol und Dimethylanilin entstehende Substanz, $C^{21}H^{24}N^{2}O$, gelblichrothe Nadeln, Schmp. 83°; eine solche aus Chloral und Dimethylanilin, $C^{42}H^{51}N^{6} + H^{2}O$, oder $\begin{matrix} C\equiv[C^6H^4N(CH^3)^2]^3 \\ | \\ CH_[C^6H^4N(CH^3)^2]^2 \end{matrix}$, farblose Nadeln, und das aus Benzhydrol und Dimethylanilin entstehende Dimethylamidotriphenylmethan, $(C^6H^5)^2=CH_C^6H^4_N(CH^3)^2$; farblose Nadeln; Schmp. 132—133°. Alle diese Verbindungen geben bei der Oxydation Farbstoffe. Auch wenn man Benzylchlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink erhitzt, so entstehen grüne Farbstoffe. Nach E. und O. Fischer gehört in diese Klasse von Verbindung auch das von O. Döbner dargestellte **Malachitgrün.** Nach O. Döbner [1]) gibt Benzoylchlorid mit Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink erhitzt in geringer Menge rothe Farbstoffe; in analoger Weise gibt Benzoylchlorid unter Mitwirkung von Chlorzink auch mit tertiären Basen grüne Farbenreactionen. Der nahe liegende Versuch, das Verhalten der niedriger siedenden Produkte der Chlorirung des siedenden Toluols gegen Phenole und tertiäre Basen bezüglich der Farbstoffbildung zu prüfen, ergab, dass ausschliesslich das Benzotrichlorid der direct den Farbstoff liefernde Körper ist. Jene geringer chlorirten Produkte enthalten, wie sich leicht nachweisen lässt, ohne Ausnahme bereits grössere oder kleinere Mengen von Benzotrichlorid, da die Chlorirung nicht gleichmässig fortschreitet. In Folge dieses Gehaltes an Benzotrichlorid gibt spurenweise bereits das käufliche Benzylchlorid $C^6H^5CH^2Cl$, in etwas reichlicherer Menge das Benzalchlorid $C^6H^5CCl^2H$, selbst das aus Bittermandelöl mit Phosphorchlorid dargestellte, Farbenreactionen, besonders mit Dimethylanilin und Chlorzink, so dass letztere zum Nachweis kleiner Mengen Benzotrichlorid dienen kann. Die Fähigkeit der Farbstoffbildung wächst demnach in dem Maasse, als der Siedepunkt der chlorirten Produkte sich dem des Benzotrichlorids (215°) nähert und wohnt auch noch den höher siedenden Produkten bei. Die Produkte der Chlorirung des Xylols und der anderen homologen Kohlenwasserstoffe geben keine definirten Farbenreactionen. Aus der Gruppe dieser jedenfalls nach demselben Plan gebauten Farbstoffe wurde zunächst der Farbstoff aus Dimethylanilin und Benzotrichlorid (Malachitgrün) näher untersucht. Als die geeignetsten Verhältnisse zur Darstellung dieses Farbstoffs wurden folgende festgestellt: Zu 2 Mol. Dimethylanilin, welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink vermischt ist, setzt man allmälig unter gelindem Erwärmen 1 Mol. Benzotrichlorid zu.

1) Berl. Ber. 11, 1236.

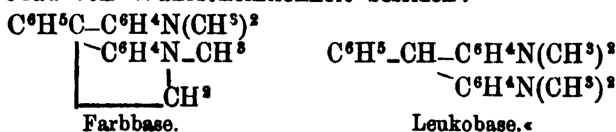
Digitized by Google

Nach Beendigung der Reaction wird die tiefgrüne Masse durch Behandlung mit Wasserdampf von den nicht in Reaction getretenen Produkten befreit. Der so gebildete Farbstoff, das Zinkdoppelsalz der Farbbase löst sich in Wasser, besonders heissem, noch leichter in Alkohol mit tief grüner Farbe und besitzt alle Eigenschaften eines guten Farbstoffs. Die freie Base lässt sich durch Behandlung mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether isoliren. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein röthbraunes, allmälig eintrocknendes Oel zurück, welches keine Neigung zum Krystallisiren zeigt. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ihre Salze sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit grüner Farbe löslich. Bei Zusatz eines Ueberschusses concentrirter Mineralsäuren geht die grüne Farbe in Gelb über, wird indess bei Zusatz von viel Wasser wiederhergestellt. Als das geeignetste Material zur Analyse wurde das gut krystallisirende pikrinsaure Salz erkannt, Dasselbe scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit einer Pikrinsäurelösung bei genügender Concentration in dunkelgrünen kleinen Nadeln aus, die sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. Das pikrinsaure Salz krystallisirt am besten beim Erkalten seiner tiefgrünen Lösung in siedendem Benzol. Es bildet dann grosse prachtvoll goldglänzende Nadeln. Ihre Bildung wird ausgedrückt durch die Gleichung: $C^7H^5Cl^3 + 2C^8H^{11}N = C^{23}H^{24}N^2 + 3HCl$. Reduction der Farbbase. Um einen weiteren Einblick in die Natur der Farbbase zu gewinnen, wurde dieselbe zunächst der Einwirkung reducirender Mittel unterworfen. Die grüne Lösung des Farbstoffs wird beim Erwärmen mit Zink und Salzsäure allmälig vollständig entfärbt. Die farblos gewordene Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterblieb ein farbloses, allmälig erstarrendes Oel, die gebildete Leukobase. Dieselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält sie so in seideglänzenden, farblosen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Sie ist ziemlich löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Wasser. In Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit auf; die Lösung färbt sich schon an der Luft, leichter durch Oxydationsmittel wieder grün. Der Schmelzpunkt der Base wurde bei 97—98° (uncorr.) beobachtet. Formel: $C^{23}H^{26}N^2$. Das Platinsalz erhält man durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid als weissen Niederschlag, der sich an der Luft etwas grün färbt. $C^{23}H^{26}N^2, 2HCl + PtCl^4$.

Aus dessen Analyse ergibt sich für die Leukobase die Formel $C^{23}H^{26}N^2$, entstanden aus der Farbbase $C^{23}H^{24}N^2$ durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff. Zusammensetzung und Eigenschaften liessen dieselbe als identisch mit der von O. Fischer (siehe p. 408) aus

Digitized by Google

Bittermandelöl und Dimethylanilin, sowie aus Benzalchlorid und Dimethylanilin erhaltenen und als Tetramethyldiamidotriphenylmethan bezeichneten Base erscheinen. Zum directen Vergleich stellte D. letztere nach den Angaben von Fischer nach den beiden Methoden, sowohl aus Bittermandelöl, als aus Benzalchlorid dar, und konnte ihre Identität mit der von D. dargestellten Leukobase constatiren. Nur beobachtete er auch hier den Schmelzpunkt bei 97—98° (nach Fischer 92—93°). »Dieser Nachweis der Identität des Leukokörpers mit der Fischer'schen Base steht in Einklang mit der Beobachtung Fischer's, dass letztere durch gelinde Oxydationsmittel zu grünen Produkten oxydirt wird und gibt gleichzeitig ein deutliches Bild von den genetischen Beziehungen dieser Körper zu einander. Die aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin gebildete Farbbase steht offenbar zu Fischer's Base in derselben Beziehung, wie das Rosanilin zum Leukanilin. Da die Oxydation von Leukokörpern zu den entsprechenden Farbstoffen bekanntlich nie eine glatte ist, so dürfte das von E. Fischer und O. Fischer (siehe unten) bei der Oxydation der Base $C^{23}H^{26}N^2$ beobachtete Auftreten von Formaldehyd wohl einer secundären Zersetzung zuzuschreiben sein. Die aus Benzotrichlorid und tertiären Basen gebildeten, sowie auch die entsprechenden Phenolfarbstoffe erscheinen hiernach als Abkömmlinge des Triphenylmethans. Was die Constitution dieser Farbstoffe betrifft, so sind selbstverständlich noch weitere experimentelle Grundlagen zu ihrer Aufklärung erforderlich. Für die aus Dimethylanilin gebildete Farbbase dürfte angesichts ihrer Beziehungen zum Tetramethyldiamidotriphenylmethan nach meiner Ansicht folgende Formel den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit besitzen:



Farbbase. Leukobase.«

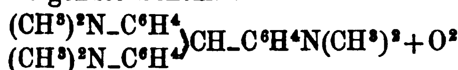
Auf diese letztere Bemerkung O. Döbner's bezieht sich eine weitere Mittheilung von E. und O. Fischer [1]). Diese Autoren hatten früher [2]) bei der Bildung des grünen Farbstoffs aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan das Auftreten von Ameisensäurealdehyd (der durch Umwandlung in den bei 215° schmelzenden Formylsulfaldehyd nachgewiesen wurde) beobachtet und daran einige Betrachtungen geknüpft über die Bildung von Farbstoffen aus Dimethylanilin, wobei die Oxydation einer der CH^3-gruppen des Dimethylanilins angenommen wurde. Schon Graebe und Caro [3]) hatten die Vermuthung ausgesprochen, dass bei dieser

1) Berl. Ber. **11**, 2095.
2) Berl. Ber. **11**, 1081.
3) Ann. Ch. **179**, 188.

Digitized by Google

Farbstoffbildung zunächst Formaldehyd entstehe, der durch nachfolgende Condensation die Verkettung mehrerer Methylaniline bewirke. E. und O. Fischer stellen für den grünen Farbstoff aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan die Formel $\begin{matrix} C^6H^5 & & C^6H^4 \\ & C & \vert \\ (CH^3)^2N_C^6H^4 & & NCH^3 \end{matrix}$ auf, und sind der Ansicht, dass derselbe identisch mit Malachitgrün sei, während sie bestimmt behaupten, die aus Malachitgrün entstehende Leukobase sei von ihren aus Benzalchlorid und Dimethylanilin entstehenden farblosen Verbindungen verschieden. Eine ebenfalls farblose Leukobase haben nun E. u. O. F. durch Reduction ihrer grünen (nach ihrer Ansicht mit Malachitgrün identischen) Base erhalten und finden deren Schmelzpunkt bei 102—103°, während das Tetramethyldiamidotriphenylmethan bei 92—93° schmilzt, also jedenfalls verschieden von ihrer Leukobase ist. Hiegegen remonstrirt O. Döbner[1]) und bleibt unter Beibehaltung seiner Formel des Malachitgrüns bei der Behauptung stehen, dass die Leukobase aus Malachitgrün identisch mit der aus Benzalchlorid und Bittermandelöl entstehenden Base ist, die Formel $C^{23}H^{26}N^2$ und den Schmelzpunkt 101° habe, wovon er sich nach wiederholtem Umkrystallisiren der Base aus Bittermandelöl überzeugt habe, und dass weiter die aus dieser Base durch Oxydation entstehende Farbbase in Folge tiefer gehender Zersetzung entstanden sei und dass deren Identität mit Malachitgrün nicht erwiesen sei.

Einen für die Entscheidung dieser Frage wichtigen Versuch theilten E. und O. Fischer jedoch schon vor der letzten Doebner'schen Publikation mit[2]). Während Chloral mit Dimethylanilin und Chlorzink in der Kälte eine Base von der Formel $C^{42}H^{51}N^5+H^2O$ bildet (siehe pag. 409), entsteht beim Erwärmen dieser Stoffe mit einander Hexamethyltriamidotriphenylmethan, $CH\equiv[C^6H^4N(CH^3)^2]^3$. Die Base krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, kleinen Prismen; Schmp. 250°. Oxydirt man diese Base mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man neben Formaldehyd Methylviolett. Vrff. haben bei Gelegenheit ihrer Betrachtungen über die Abkömmlinge des Rosanilins[3]) die Ueberzeugung erlangt, dass das Methylviolett ein Pentamethylderivat des p-Rosanilins ist und demgemäss erläutern sie die neugefundene Bildungsweise des Methylvioletts durch folgendes Schema:

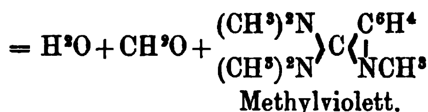


$$\begin{matrix}(CH^3)^2N_C^6H^4 \\ (CH^3)^2N_C^6H^4\end{matrix}\Big\rangle CH_C^6H^4N(CH^3)^2+O^2$$

Base aus Chloral und Dimethylanilin

1) Berl. Ber. 11, 2274.
2) Berl. Ber. 11, 2096.
3) Ann. Ch. 194, 298.

Digitized by Google



$$= H^2O + CH^2O + \begin{matrix}(CH^3)^2N \\ (CH^3)^2N\end{matrix}\rangle C \langle \begin{matrix}C^6H^4 \\ | \\ NCH^3\end{matrix}$$

Methylviolett.

Wichtig für diese Erklärung ist auch die Thatsache, dass Dimethylanilin beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Formaldehyd liefert.

Bringt man nach Jacquemin [1]) Wollfaser in eine farblose, mit Ammoniak versetzte Rosanilinlösung, so färbt sich dieselbe nach einiger Zeit roth.

Als Oxytriphenylmethane und Oxytolyldiphenylmethane sind zweifellos nunmehr **Aurin** und **Rosolsäure** aufzufassen. Im Nachfolgenden sind die hierauf bez. Angaben mitgetheilt.

Aurin. R. S. Dale und C. Schorlemmer [2]). Reines, nach ihrer früher beschriebenen Methode dargestelltes Aurin gab Resultate, welche auf die Formel $C^{19}H^{14}O^3$ hinzeigten. Es bildet leicht durch Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung Tetrabromaurin, in braungrünen Krystallen, welche in Alkalien mit violetter Farbe löslich sind, und nach der Formel $C^{19}H^{10}Br^4O^3$ zusammengesetzt sind.

E. und O. Fischer [3]) haben das aus reinem Aurin nach den Angaben von Dale und Schorlemmer dargestellte Leukanilin in Triphenylmethan verwandelt. R. S. Dale und C. Schorlemmer [4]) haben durch Erhitzen von Aurin mit Acetylchlorid ein Triacetylaurin erhalten. Auch Benzoylchlorid gab ein Benzoylaurin. Dieselben Autoren stellen jetzt [5]) folgende Bildungsgleichung des Aurins auf: $3C^6H^6O + C^2H^2O^4 = C^{19}H^{14}O^3 + CH^2O^2 + 2H^2O$.

H. Caro und C. Graebe [6]) bezeichnen, wie früher als Rosolsäure die aus käuflichem Rosanlin ($C^{20}H^{19}N^3$) entstehende Verbindung $C^{20}H^{16}O^3$ und als Aurin die aus Phenol und aus p-Rosanilin ($C^{19}H^{17}N^3$) entstehende Verbindung $C^{19}H^{14}O^3$. Letzteres nennen sie auch p-Rosolsäure. Sie stellen die Eigenschaften der Rosolsäure und des Aurins oder p-Rosolsäure zusammen und machen auf erhebliche Unterschiede aufmersam:

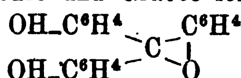
Aurin wird aus alkalischer Lösung durch Säuren in Nadeln gefällt, die in der siedenden Flüssigkeit sich lösen ohne zu schmelzen. Rosolsäure bildet unter gleichen Umständen zusammengeschmolzene Harztröpfchen, die langsam erstarren. Triacetylleukorosolsäure schmilzt bei 148—149°, die entsprechende Aurinverbindung bei 138—139° (uncorr.). Triacetylhydrocyanrosolsäure schmilzt bei 143°, die Aurinverbindung bei 193—194°. Beim Erhitzen von Aurin mit Wasser

1) Arch. Pharm. [3] 18, 380.
2) Ch. News 37, 213.
3) Berl. Ber. 11, 473.
4) Berl. Ber. 11, 708.
5) Berl. Ber. 11, 1556.
6) Berl. Ber. 11, 1116; 1348.

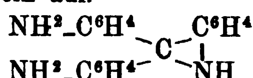
Digitized by Google

auf 220 bis 250° entsteht Dioxybenzophenon (siehe aromat. Ketone). Synthetisch lässt sich Aurin aus Dioxybenzophenon und Phenol darstellen. Man erhitzt zuerst Dioxybenzophenon mit PCl^3 und gibt alsdann nach Entfernung der PCl^3 Phenol und Schwefelsäure zu und erhitzt schliesslich bis zu 140°.

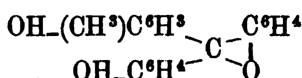
Auf diese und die schon länger bekannten Thatsachen gestützt, stellen Caro und Graebe folgende Formeln auf.

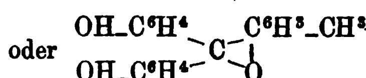


Aurin.



p-Rosanilin.



oder


Rosolsäure.

Auf die gleichzeitig mitgetheilten Formeln und Bildungsschemata von p-Rosanilinabkömmlingen verweisen wir. Caro und Gräbe stimmen in allem Wesentlichen mit E. und O. Fischer (siehe oben) überein. Hier sei nur noch angeführt, dass Verff. beim Erhitzen von Aurin mit Acetanhydrid eine in farblosen, bei 159—160° schmelzenden Tafeln krystallisirende Verbindung $C^{19}H^{14}O^3 + (C^2H^3O)^2O$ erhielten, der sie die Formel: $\begin{matrix} OH_C^6H^4 \\ OH_C^6H^4 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} C^6H^4_OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{matrix}$ gaben.

In Uebereinstimmung mit den p-Rosanilin- und Aurinformeln steht auch die Beobachtung von C. Liebermann [1]), dass aus Rosanilin wie aus p-Rosanilin und Aurin Dioxybenzophenon entstehe, wenn man sie mit Wasser auf 270° erhitze.

Wie aus Dioxybenzophenon und Phenol Aurin entsteht, so bildet sich nach H. Caro und C. Graebe [2]) aus Oxybenzophenon (von Döbner u. Stackmann) eine Verbindung $\begin{matrix} OH_C^6H^4 \\ C^6H^5 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} C^6H^4 \\ O \end{matrix}$.

Dieselbe löst sich in Natron und fällt auf Zusatz von schwefliger Säure als orangerothes Pulver nieder, das unter Wasser zu einem rothbraunen Harz mit grünem Schimmer schmilzt. In Alkalien löst es sich wenig intensiv violettroth wie Phenolphtaleïn. Die Lösungen entfärben sich nach und nach. Mit Alkalidisulfiten bildet es farblose Lösungen und mit Blausäure verbindet es sich wie die Rosolsäure.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1434.

2) Berl. Ber. **11**, 1350.

Digitized by Google

Rosolsäuregruppe.

Ueber das **Corallin** hat C. Zulkowsky [1]) eine sehr ausführliche Abhandlung veröffentlicht. Zunächst hat er gefunden, dass sich die Ausbeute an Corallin auf 70% erhöhen lässt, wenn man die unten beschriebene Vorschrift befolgt. Sodann gezeigt, dass das Corallin ein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, welches unten näher beschrieben werden sollen. Zur Darstellung wurde eine Mischung, die aus 1 Theil Phenol, $^2/_3$ Thl. Schwefelsäure und 0.7 Thl. entwässerter Oxalsäure bestand, verwendet. Der Process verläuft ganz normal, ist in weit kürzerer Zeit beendet und liefert bedeutend grössere Ausbeuten. Dem in einem Kolben eingewogenen Phenol werden $^2/_3$ Thle. Schwefelsäure portionenweise zugesetzt, damit keine allzu hohe Erhitzung stattfinden könne, und diese Mischung 10 Stunden lang am Wasserbade erwärmt, um die Bildung von Sulfophenol möglichst zu Ende zu führen. Die Oxalsäure wird im gepulverten Zustande in einer mit Dampf geheizten Pfanne oder auf eine andere Art entwässert und 0,7 Thle. derselben obiger Mischung auf einmal zugesetzt. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler und einem Thermometer versehen, auf eine Eisenschale gestellt und allmälig erhitzt, bis die Temperatur auf 120° gestiegen. Hierbei löst sich die Oxalsäure allmälig unter Rothfärbung der Flüssigkeit und mässiger Gasentwickelung auf. Man sucht die Temperatur in der Nähe von 125—130° zu erhalten, in welcher der Process am besten verläuft. Wenn man am Morgen begonnen und den Process am Abend unterbricht, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer hellrothen krystallinischen Masse, die noch sehr viel Oxalsäure enthält. Sie muss noch einen Tag erhitzt werden, jedenfalls so lange, bis die Gasentwickelung entschieden schwach geworden und bis der Kolbeninhalt beim Abkühlen aus einer dicklichen dunkel gefärbten Masse besteht. Durch Anwärmen wird das Reactionsproduct dünnflüssiger und in diesem Zustande giesst man dasselbe in eine mit Wasser gefüllte Schale unter Umrühren, wobei sich das Corallin als ein harzartiger metallglänzender Körper niederschlägt. Die Wassermenge muss so gross sein, dass durch einen weiteren Zusatz keine Fällung mehr entsteht. Die nach dem Absetzen des Corallins resultirende Flüssigkeit, welche noch eine erhebliche Menge von Phenol, Sulfophenol, die ganze Menge der Schwefelsäure und etwas Corallin gelöst enthält, wird abgegossen und wieder verarbeitet. Das Corallin hingegen wird mehrere Male im Wasser mittels Dampf aufgekocht, wobei das demselben anhaftende

1) Ann. Ch. **194**, 109; Wien. Ber. **77**, II, **384**; C.Bl. 1878, 743; 761; 775; Berl. Ber. **11**, **391**; 1426.

Digitized by Google

Phenol in Lösung geht oder verdampft. Schliesslich erhält man dasselbe als eine nach dem Erkalten feste, spröde, grüne und metallglänzende Masse, welche noch immer deutlich nach Phenol riecht. Nach diesem Verfahren konnten 70 p.Ct. Corallin, d. i. somit das Vierfache jener Menge erhalten werden, die nach dem Kolbe-Schmitt'schen Recepte resultirt. Aus den Rückständen lässt sich aber noch immer eine ganz ansehnliche Menge von Corallin darstellen. Man versetzt dieselben mit einer überschüssigen Menge von Kalkbrei, wobei die Masse eine tiefrothe Farbe annimmt. Die Flüssigkeit wird von dem herausgefällten Gypse abfiltrirt und durch Abdampfen concentrirt. Zu Ende dieser Operation scheidet sich neuerdings Gyps aus, der wieder abfiltrirt werden muss, wodurch derselbe bis auf einen unbedeutenden Rückhalt entfernt erscheint. Das entgypste Filtrat hingegen wird weiter verdampft, bis die Temperatur desselben auf 135° gestiegen. Die so vorbereiteten Rückstände geben nochmals Corallin, wenn man eine entsprechende Menge entwässerter Oxalsäure zusetzt und so verfährt, wie früher ausführlich erörtert wurde. Wenn man das Phenol ganz, zu $^2/_3$ oder $^1/_3$ durch Kresol ersetzt, so erhält man sonderbarer Weise ein Corallin, welches ein schwarzes pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt. Die alkalischen Lösungen des normalen Corallins und dieses Productes zeigen nicht ein und dieselbe rothe Färbung. Es schien von grösster Wichtigkeit zu sein, einen Versuch anzustellen, ob sich das Corallin oder wenigstens einer seiner Bestandtheile durch einen reinen Oxydationsvorgang erzeugen lasse. Zu diesem Behufe wurden 1 Mol. Phenol, 2 Mol. Kresol mit 3 Mol. Schwefelsäure zusammengemischt, dieser auf höchstens 120° erhitzten Mischung nach und nach gepulverte Arsensäure zugesetzt. Diese Mischung wird auffallend dunkel, verdickt sich zusehends und nach einigen Stunden lässt sich durch Wasser ein metallisch grüner, harzartiger Körper herausfällen, der sich in Weingeist und alkalischen Flüssigkeiten mit derselben Farbe wie das Corallin löst. S c h e i d u n g d e s C o r a l l i n s i n s e i n e B e s t a n d t h e i l e. Auf das Verhalten des Natriumsulfits zu Corallin gründet sich die Trennung der Bestandtheile zunächst in 2 Gruppen. Diejenigen Verbindungen, die von Natriumdisulfit gelöst werden, sind zumeist krystallisirbar und können wegen ihrer grossen chemischen Aehnlichkeit vor der Hand nur auf dem Wege der fractionirten Krystallisation getrennt werden. Man verfährt hiebei auf folgende Weise: Das Corallin wird im gepulverten Zustande in Wasser vertheilt, Fabrikätznatron nach und nach zugesetzt und erwärmt, bis ersteres in Lösung gegangen. Nach erfolgter Abkühlung dieser Lösung wird schweflige Säure im raschen Strome hindurch geleitet, wobei eine allmälige Entfärbung der Flüssigkeit, sodann die Entstehung eines flockigen Niederschlages wahrgenommen

werden kann. Das Einleiten der schwefligen Säure wird erst dann unterbrochen, wenn die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln stark darnach riecht. Man giesst dieselbe in eine grosse Schüssel und setzt so lange Wasser zu, so lange noch die Entstehung eines weisslichen Niederschlages bemerkt werden kann. Der Körper, welcher schon durch Einleiten von schwefliger Säure, später aber durch Verdünnung mit Wasser in Massen herausgefällt wird, ist von harzartiger Beschaffenheit und wurde seines ähnlichen Verhaltens wegen einstweilen Pseudorosolsäure genannt. Es ist unmöglich, dieselbe auf diesem Wege vollständig zu entfernen und es macht sich ihre Gegenwart bei der Trennung der krystallisirbaren Bestandtheile häufig in recht unangenehmer Weise fühlbar. Die Ursache der unvollständigen Fällung ist vorläufig noch unaufgeklärt und es werden erst spätere Untersuchungen der Pseudorosolsäure und ihr Verhalten zu Natriumdisulfit die nöthigen Aufschlüsse ergeben. Es zeigt sich nämlich, dass die nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure erhaltene Flüssigkeit beim Stehen, selbst nach Wochen, fortwährend kleine Mengen derselben abscheidet und wenn die Flüssigkeit noch so klar erscheint, so trübt sie sich alsogleich wieder, wenn sie filtrirt wird. Die Pseudorosolsäure wird behufs einer vorläufigen Reinigung unter Wasser erhitzt, wobei sie schmilzt und beim Erkalten zu einer mehr oder weniger roth gefärbten Masse erstarrt. Dieser Bestandtheil bildet die Hauptmasse des Corallins, und alle Bemühungen, dessen Menge zu verringern, sind erfolglos geblieben. Das nach der Abscheidung der Pseudorosolsäure resultirende Filtrat wird auf dem Wasserbade oder durch Einleiten von Dampf auf 70—80° erhitzt und die im Natriumdisulfit gelösten krystallisirbaren Stoffe durch conc. Salzsäure gefällt. Sie scheiden sich in prachtvollen mennigrothen Massen ab, die desto mehr zusammenbacken, je mehr Harz beigemischt ist. Man setzt so lange Salzsäure zu, bis eine abfiltrirte Probe mit Salzsäure versetzt und erhitzt keine nennenswerthe Ausscheidung ergibt. Die Erhitzung der angesäuerten Flüssigkeit wird noch einige Zeit fortgesetzt, wobei sich Massen von schwefeliger Säure entwickeln. Versucht man die Sulfitverbindung in kochendem Weingeiste zu lösen, so entweichen Ströme von schwefliger Säure. Die trockne Verbindung, bei 100° erhitzt, verliert die schweflige Säure allmälig, viel rascher bei 120—130°. Das beigemengte Harz macht sich beim Trocknen dadurch fühlbar, dass das Pulver desto leichter zusammenbackt, je grösser der Antheil desselben. Der nach dem Austreiben der schwefligen Säure übrigbleibende Rückstand erscheint viel dunkler als ursprünglich, seine Menge beträgt 30 p. c. vom Corallin, so dass auf den harzigen Bestandtheil 70 p. c. entfallen. Behufs der weiteren Trennung der krystallisirbaren Bestandtheile wird der entschwefelte Rückstand in

Digitized by Google

kochendem 60 procent. Weingeiste gelöst. Die Lösung erfolgt sehr leicht und es resultirt hierbei eine Flüssigkeit, die tief braungelb gefärbt erscheint. Man lässt nun erkalten. Binnen Kurzem bemerkt man am Boden und an den Seitenwänden krystallinische Ausscheidungen, deren Menge gegen das Ende so bedeutend werden kann, dass sie sogar über die Oberfläche der Lösung zum Vorschein kommen. Die erste Fraction (A) betrug 21,5 p. c. des in Weingeist gelösten und bestand der Hauptsache nach aus einer Rosolsäure, welche in Nadeln krystallisirt und einen lebhaft grünen Metallglanz zeigt, ferner einer Verbindung, die in blauvioletten Nadeln auftritt. Aus der Mutterlauge lässt sich ein weiterer Antheil von krystallisirbaren Stoffen dadurch abscheiden, dass man einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet, bis die Flüssigkeit nach schwefliger Säure deutlich riecht. Die schweflige Säure bildet nämlich mit Rosolsäure eine Verbindung, die in Weingeist viel schwerer löslich ist, und stellt somit ein sehr bequemes Mittel zu ihrer weiteren Abscheidung dar. Während dieser Operation findet die Ausscheidung von Krystallen in solchem Maasse statt, dass binnen Kurzem ein bedeutender krystallinischer Absatz erhalten werden kann. Nach erfolgter Absättigung mit schwefliger Säure lässt man die Mutterlauge in einer Krystallisirschale wieder so lange stehen, bis sich die vorerwähnten mennigrothen Adern zeigen. Der krystallinische Absatz wird von der Mutterlauge in der früher beschriebenen Weise getrennt, mit 50 p. c. Weingeist 3—4 Mal gewaschen, getrocknet, gepulvert und in einem Luftbade bei 120—130° so lange erhitzt, bis aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist. Dieser Rückstand, als zweite Fraction (B) betrug 22,5 p. c. des in Weingeist Gelösten und bestand der Hauptsache nach aus einer in grösseren granatrothen Krystallen auftretenden Rosolsäure, ferner aus dem blauvioletten Körper, der auch in der ersten Fraction enthalten ist. Die Mutterlauge ist nunmehr so harzreich, dass aus derselben durch Verdunstung des Lösungsmittels keine reinen Krystalle mehr zu erzielen sind; auch enthält dieselbe Leukorosolsäuren angehäuft, die auf folgende Weise abgeschieden werden müssen: Die Mutterlauge der zweiten Fraction wird am Wasserbade eingedampft, um den Alkohol zu entfernen, der Rückstand in Aetznatronlauge gelöst und diese Lösung mit schwefliger Säure übersättigt. Die Leukorolsäuren gehen mit Natriumdisulfit keine Verbindung ein, sie werden daher in Form eines hellrothen krystallinischen Pulvers herausgefällt, das mit etwas Harz verunreinigt ist. Die Menge dieser Fraction (C) betrug 12,5 p. c. Die Leukorosolsäuren sind in Weingeist weitaus löslicher als alle übrigen krystallisirbaren Gemengtheile, es erscheint daher selbstverständlich, dass dieselben erst gegen das Ende merkbar auftreten; allein es ist wieder

Digitized by Google

nicht recht erklärlich, weshalb dieselben nicht schon bei der Abscheidung der Pseudorosolsäure herausgefällt wurden. Die Annahme, dass diese durch die Wirkung der schwefligen Säure erst entstanden, ist nicht recht in Einklang zu bringen mit der von Gräbe und Caro gemachten Wahrnehmung, dass Fuchsinrosolsäure durch schweflige Säure selbst bei 200° C. nicht reducirt wird. Ebenso auffallend ist die Thatsache, dass nur immer eine und zwar die Leukoverbindung der metallisch grünen Rosolsäure in überwiegender Menge auftritt. Dieser Punkt bedarf noch eines weiteren Studiums und es erscheint vorläufig nicht sichergestellt, ob diese Leukororosolsäuren wirklich Bestandtheile des Corallins sind, oder erst durch die früher beschriebenen Behandlungen gebildet wurden. Die nach dem Ausfällen und Abfiltriren der Leukorosolsäuren zurückbleibende Flüssigkeit enthält den Rest von krystallisirbaren Stoffen in Natriumdisulfit gelöst, welche so wie das erste Mal durch Salzsäure in der Wärme niedergeschlagen werden. Dieser Antheil ist schon so harzreich, dass eine weitere Trennung seiner Bestandtheile durch Krystallisation ganz unmöglich erscheint. Er wird daher durch Erhitzung entschwefelt, sodann in absolutem Alkohol gelöst und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einiger Zeit — oft erst nach mehreren Tagen — scheidet sich eine nicht unbedeutende Menge der Rosolsäure als Ammonverbindung in stahlblauen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Ammoniak zu entfernen. Diese Fraction (D), welche nur aus der metallglänzenden Rosolsäure bestand, betrug 3,4 p.Ct. Die nach dem Ausfällen mit Ammoniak übrigbleibende Flüssigkeit ist so harzreich, enthält so wenig krystallisirbare Substanzen, dass es auf keine Weise gelingen wollte, einen Theil des Restes der Rosolsäure zu gewinnen. Wenn man die Gewichte der einzelnen Fractionen summirt, welche aus dem nach der Fällung der Pseudorosolsäure erhaltenen Rückstande erhalten werden, so ergeben sich 60 p.Ct. für die krystallisirbaren Stoffe; es kommen demnach 40 p.Ct. auf Rechnung der unvermeidlichen Verluste und derjenigen Pseudorosolsäure, welche in dem Rückstande verblieben. Die weitere Scheidung der einzelnen Fractionen, mit Ausnahme der Fraction C, die nur aus Leukorosolsäuren besteht, ist in folgender Weise vorzunehmen: Die Krystalle einer jeden Fraction werden fein gepulvert, in Weingeist von 60 Volproc. 3—5 Stunden gekocht, um eine möglichst gesättigte Lösung zu erhalten. Stärkere oder schwächere Weingeistsorten sind für gute Krystallisationen nicht geeignet. Man beobachtet die krystallinischen Ausscheidungen jeden Tag; und falls das Auftreten eines anderen Körpers auch nur vermuthet werden kann, so wird die Mutterlauge sogleich von den Krystallen abgeschieden und einer weiteren Kry-

Digitized by Google

stallisation überlassen. Sehr erleichtert wird diese Aufgabe durch Anwendung gläserner Krystallisirgefässe. Es ist wohl zu beachten, dass die Fractionen A und C vornehmlich die metallisch grüne, die Fraction B hingegen die granatrothe Rosolsäure enthalten, ferner dass die violetten Nadeln nur in den Fractionen A und B vorkommen. Bei den Fractionen höherer Ordnung werden diejenigen, welche gleichartig sind, zusammengegeben und wieder umkrystallisirt. Auf diese, obgleich mühsame Weise, gelang es, drei Körper abzuscheiden, die sich im Aussehen und Verhalten gar nicht verwechseln lassen. Sie wurden so lange umkrystallisirt, bis sich weder das Aussehen noch die Elementarzusammensetzung veränderte. Erst dann, wenn Beides constant geblieben, wurde die Fraction als chemisches Individuum angesehen. Es hat sich hierbei herausgestellt, dass die violetten Nadeln am leichtesten zu reinigen und schon durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein zu erhalten sind. Die beiden Rosolsäuren unterscheiden sich in ihrer Elementarzusammensetzung deutlich im Wasserstoff-, viel weniger im Kohlenstoffgehalte. Weil aber diese Differenz denn doch keine bedeutende, nämlich 0,57 p.Ct., ist, so könnte die Ansicht Platz greifen, dass diese Verbindungen isomere seien. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, weil dieselben, je öfter sie umkrystallisirt wurden, je reiner sie waren, desto weiter in dem Wasserstoffgehalte auseinander gingen. Ausserdem liegen noch andere Gründe vor, die diese Ansicht gänzlich ausschliessen. Rosolsäure mit Metallglanz. Diese Rosolsäure besteht aus büschelförmigen Krystallgruppen, oft fächerförmig angereiht, deren Krystallsystem unbestimmbar ist. Die gut ausgebildeten unbeschädigten Krystalle zeigen Formen, welche auf ein monoklinisches oder triklinisches System schliessen lassen. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkelrosenroth, im polarisirten Lichte hyacintroth und bei gekreuzten Nikols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle eine prachtvolle metallgrüne Farbe. Diese Rosolsäure löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die, mit Alkalien oder Ammoniak versetzt, eine reine Carminfarbe annimmt. Zum Umkrystallisiren dieser Verbindung ist Weingeist von mehr als 60 Volumproc. nicht gut verwendbar, denn die concentrisch gruppirten Krystalle wachsen zu kugelförmigen Gebilden heran, wodurch dieser Körper ein ganz anderes und unschönes Aussehen erhält. Die lufttrocknen Krystalle enthalten Wasser und verlieren dasselbe beim Erhitzen bis 100° C. und etwas darüber vollständig. Eine weitere Erhitzung bis auf 200° C. bewirkt keine Gewichtsveränderung und kein Schmelzen. Formel: $C^{20}H^{16}O^{3} + H^{2}O$. Das Leukoprodukt dieser Rosolsäure erhält man am leichtesten, wenn man dieselbe in kochendem Weingeist von 50 Volumproc. auflöst,

Digitized by Google

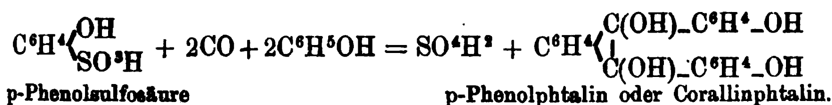
etwas wenig Essigsäure und eine mehr als genügende Menge von Zinkstaub zusetzt. Sowie man schüttelt, wird die Flüssigkeit sofort entfärbt. Man filtrirt möglichst rasch in eine Krystallisirschale, setzt dem Filtrate ein gleiches Volum Wasser zu und stellt diese Flüssigkeit unter einem Recipienten über Schwefelsäure, aus welchem sodann die Luft ausgepumpt wird. In Folge der raschen Verdunstung erhält man in kürzester Zeit eine genügende Menge von Krystallen. Die Leukorosolsäure bildet ziemlich grosse nadelförmige Krystalle von rhombischer Krystallgestalt, welche zumeist die Form $\infty P \infty$ $P \infty$ $\breve{P} \infty$ besitzen. Sie erscheinen im durchgelassenen Lichte lichthoniggelb, im polarisirten Lichte etwas dunkler, ohne metallischen Schimmer. Granatrothe Rosolsäure. Diese Verbindung ist ein ungemein schöner Körper; er tritt in ziemlich grossen, oft deutlich ausgebildeten, granatrothen Krystallen auf, welche einen blauen Flächenschimmer und starken Glanz besitzen. Einen Körper von diesen Eigenschaften fanden in Corallin H. Fresenius, Dale und Schorlemmer; auch die Fuchsinrosolsäure scheint bezüglich ihres Aussehens damit übereinzustimmen. Das Präparat löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak eine reine Carminfarbe annimmt. Ein Tropfen der weingeistigen Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen metallischgrünen Rückstand. Das Pulver dieses Körpers besitzt eine helle Carminfarbe, während die frühere Rosolsäure im gepulverten Zustande eine weniger schöne, mehr gelblichrothe Farbe zeigt. Die granatrothe Rosolsäure ist wasserfrei und kann an der Luft bis 200° C., oder im Vacuum bis zum Siedepunkte des Anilins erhitzt werden, ohne den mindesten Gewichtsverlust zu erleiden oder zu schmelzen. Sie besteht aus einzelnen oder in Gruppen angeordneten tafelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen Krystallsysteme angehören nach den Formeln: $\infty \bar{P} \infty$, $m \breve{P} \infty$ und $\infty \bar{P} \infty$, $m \breve{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkel rosenroth, im polarisirten Lichte hyacintroth und bei gekreuzten Nikols dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle einen prachtvollen himmelblauen Flächenschimmer. Formel: $C^{19}H^{14}O^{3}$. Eigenthümlich ist das Aussehen dieser Verbindung, wenn sie aus wenig concentrirten Lösungen, z. B. aus den Mutterlaugen, auskrystallisirt. Sie besteht in diesem Falle aus viel kleineren Krystallen, an denen sehr häufig federartige Zwillingsbildungen bemerkbar sind. An Stelle des blauen Flächenschimmers macht sich ein deutlicher Silberglanz bemerkbar. Die chemische Zusammensetzung und das Krystallsystem sind ganz dieselben, es ist daher kein Grund vorhanden, diesen Körper als eine neue Verbindung anzusehen. Das Leukoprodukt der granatrothen Rosolsäure wurde in der früher geschilderten Weise

Digitized by Google

dargestellt. Hierbei hatte sich herausgestellt, dass die reducirte Lösung gegen Luftsauerstoff weit empfidlicher ist. Aus derselben schieden sich bei Luftabschluss Krystalle ab, die einen ganz anderen Habitus besitzen als das vorige Leukoproduct. Formel: $C^{19}H^{16}O^{3}$. Die Analysen beider Rosolsäuren und ihrer Leukoproducte lassen kaum einen Zweifel übrig, dass dieselben keine isomeren, sondern homologe Verbindungen darstellen. Violette nadelförmige Krystalle. Diese Verbindung tritt nur in losen nadelförmigen Krystallen auf, deren Form tetragonalen Prismen entspricht. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte blauroth, ebenso im polarisirten; bei gekreuzten Nikols hingegen feuerroth. Dieser Körper ist in Weingeist löslich, seine Lösung besitzt aber nicht den schönen gelbrothen Farbenton der Rosolsäurelösungen, sondern zeigt eine tief braunrothe Farbe. Alkalien und Ammoniak bewirken carminrothe Färbungen. In kochendem Weingeiste von 50 Volumproc. ist diese Substanz sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten augenblicklich zu einem wie ein Badeschwamm durchlöcherten Kuchen von ineinander verfilzten Nadeln. Wird diese Krystallmasse auf ein Filter gebracht, die Mutterlauge kräftig abgesaugt und mit 50procentigem Weingeiste nachgewaschen, so erhält man diesen Körper ausserordentlich rein. Das Leukoproduct lässt sich so wie bei den früheren Verbindungen darstellen. Die violetten Nadeln und die granatrothe Rosolsäure gaben dieselbe Leukoverbindung. Dieser Körper bildet Krusten und Krystallgruppen in Büschelform, so dass die einzelnen Individuen nicht vollständig zur Ausbildung gelangten. Weil diese Substanz gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich ist, so ist es kaum möglich, dieselbe vollkommen farblos zu erhalten. Sie zeigt daher gewöhnlich eine orangegelbe Färbung. Formel: $C^{19}H^{16}O^{3}$. Es kann mit Rücksicht auf diese Ergebnisse wohl nicht mehr gezweifelt werden, dass das Leukoproduct der violetten Nadeln und der granatrothen Nadeln ein und derselbe Körper ist, dass somit erstere einen Abkömmling der letzteren darstellt. Daraus muss jedoch wieder gefolgert werden, dass der granatrothen Rosolsäure wirklich die Formel $C^{19}H^{14}O^{3}$ zukommt. Zum Schluss der Abhandlung wird der harzartige Körper eingehend beschrieben und gezeigt, dass derselbe ein Gemisch zweier amorpher Körper ist. Der eine ist kein Pigment, geht bei Oxydation in den zweiten Körper, einen wirklichen Farbstoff, über. Dieser Letztere erhält die Formel $C^{20}H^{14}O^{4}$ und wird, da er mit dem Phenolphtaleïn isomer ist, als Corallinphtaleïn bezeichnet (früher als Pseudorosolsäure). Es werden beschrieben ein amorphes Tetrabromproduct $C^{20}H^{10}Br^{4}O^{4}$ und ein amorphes Tetranitroproduct $C^{20}H^{10}(NO^{2})^{4}O^{4}$. Der andere Bestandtheil des harzartigen Körpers im Corallin wird nach der Formel

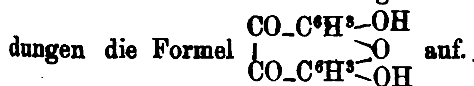
Digitized by Google

$C^{20}H^{16}O^4$ zusammengesetzt angenommen und Corallinphtalin genannt. Das Corallinphtaleïn färbt gebeizte Wolle oder Seide goldgelb. Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurde er mit Ammoniak, Anilin, Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhitzt, ohne definirbare Verbindungen zu geben. Leicht lässt sich dagegen das Corallinphtalin durch Erhitzen mit Acetanhydrid acetyliren. Die entstehende Verbindung ist weiss, amorph und schmilzt schon bei 100°; sie hat die Formel $C^{20}H^{12}O^3(C^2H^3O)^2$ und erscheint demnach als das Acetderivat eines Corallinphtalidins. K. Z. sieht in diesem Verhalten eine Analogie mit dem Phenolphtaleïn und dessen Verwandten. Die Bildung des Corallinphtaleïns erklärt er durch das Schema:



Ueber die Bildung des rohen Corallins hat auch P. Gukassianz [1]) Mittheilung gemacht, aus der hervorzuheben ist, dass beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelsäure und Ameisensäure kein Corallin gebildet wird, ebensowenig wenn man statt Ameisensäure Blutlaugensalz anwendet, wie dies H. Fresenius [2]) empfohlen hatte. Die Analysen des Corallins, welche P. G. ausgeführt hat, führten ihn zur Formel $C^{14}H^{10}O^4$ für das Corallin.

Im Anschluss an diese Untersuchungen über das Corallin hat P. Gukassianz auch die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin und Schwefelsäure studirt [3]). Er erhielt zwei isomere Farbstoffe, die äusserst hygroskopisch sind, noch nicht zum Krystallisiren zu bringen und nach der Formel $C^{14}H^8O^5$ zusammengesetzt waren. Der eine löst sich in Kalilauge zu prachtvoll grün fluorescirender, der andere zu dunkelbrauner Flüssigkeit. P. G. stellt für beide Verbindungen die Formel



auf.

Auf eine Diskussion über die Nichtidentität des **Pittakalls** mit **Eupitton** zwischen C. Liebermann [4]) und A. Grätzel [5]) sei verwiesen. C. L. hatte bekanntlich früher [6]) es für wahrscheinlich erklärt, dass Pittakall ein Salz des Eupittons sei, Grätzel ist jedoch der Meinung, dass beide Stoffe nicht in einer solchen Beziehung zu einander stehen, sondern nimmt an, dass Pittakall ein höheres Oxydationsproduct des „Violaceïns" und dieses ein höheres

1) Berl. Ber. **11**, 1179.
2) J. pr. Ch. [2] **5**, 193.
3) Berl. Ber. **11**, 1184; s. auch Claus und Andreae, Jahresb. f. r. Ch. 1877, 315.
4) Berl. Ber. **11**, 1104.
5) Berl. Ber. **11**, 2085.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 401.

Digitized by Google

Oxydationsproduct des **Eupittons** sei. A. W. **Hofmann**[1]), dem es gelungen ist **Eupitton** neuerdings synthetisch darzustellen, schliesst sich eher C. **Liebermann's** Ansicht über die Natur des **Pittakalls** an, verkennt aber nicht, dass eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften der Salze des **Eupittons** mit denen von **Reichenbach** dem **Pittakall** beigelegten einige Zweifel in dieser Beziehung nicht völlig ausschliessen. Bei Versuchen, die Reaction des Chloroforms oder des Tetrachlorkohlenstoffs und des Natronhydrats auf Pyrogallussäuredimethyl- und -diäthyl-äther [2]) zu studiren, beobachtete A. W. **Hofmann** Farbreactionen, während gleichzeitig die theoretisch zu erwartenden Aldehyde und Säuren sich bildeten. Jedoch gelang es nicht jene Farbenreactionen mit Sicherheit hervorzubringen und waren die Resultate nicht constant. Anders gestalteten sich die Verhältnisse, als man statt $CHCl^3$ oder CCl^4 den Hexachlorkohlenstoff, C^2Cl^6, anwandte. Wenn man Pyrogallussäuredimethyläther mit so viel alkoholischer Kalilauge versetzt, als zur Bildung seines Kalisalzes erforderlich ist, alsdann C^2Cl^6 in solcher Menge hinzufügt, dass das darin vorhandene Chlor genau zur Umwandlung des KOH in KCl ausreicht und das Gemisch in offenen Gefässen auf 120—130° einige Stunden lang erhitzt, so entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit. Wendet man statt des flüssigen Aethers und der alkoholischen Kalilauge die krystallinische Natriumverbindung an und erhitzt einige Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160—170°, so erhält man einen festen blauen Körper, der identisch ist mit dem in der alkoholischen Lösung nach dem ersten Verfahren erhaltenen. Diese feste blaue Verbindung löst man in Wasser und zersetzt sie mit Salzsäure. Augenblicklich verschwindet die blaue Farbe, welche in Lichtrosenroth und, wenn ein Ueberschuss von Säure angewendet wurde, in Carmoisin übergeht. Vermeidet man indessen den Ueberschuss der Säure und lässt die Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheiden sich bei hinreichender Concentration braungelbe, oft mit KCl durchsetzte Nadeln aus. Dieselben werden mit Wasser abgewaschen, getrocknet und dann aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, worin sie sich schwierig und mit brauner Farbe lösen. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten nur langsam Krystalle ab, wird aber die kalte Lösung mit circa dem doppelten Volumen Aether gemischt, so krystallisiren nach einiger Zeit haarfeine, orangegelbe Nadeln. Bei 100° erleiden diese gelben Nadeln keine Veränderung, bei 200° schmelzen sie theilweise und geben unter beginnender Zersetzung ein blaues Sublimat, rasch höher erhitzt, hinterlassen sie auf dem Platinblech

---

1) Berl. Ber. 11, 1455; Berl. Monatsber. 1878, 513.

2) Siehe pag. 316 dieses Bandes.

Digitized by Google

keinen mineralischen Rückstand. Die Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Eisessig, die Lösung ist braun und scheidet auf Zusatz von Alkohol einen Theil der Krystalle wieder aus. Beim Auflösen in Alkalien bilden sich blaue Lösungen, mit einem schwachen Stich ins Violette; bei der Ammoniaklösung ist dieser violette Stich am deutlichsten. Aus diesen Lösungen kann man durch einen Ueberschuss an Alkali blaue Flocken abscheiden, die dann in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen, und auf Zusatz von Wasser sich wieder zu blauer Flüssigkeit lösen. Die goldgelben Nadeln sind Säure und die blauen Flocken deren Alkalisalze. Setzt man zu dieser blauen Lösung eine Mineralsäure, so scheidet sich zuerst die gelbe Säure ab, löst sich aber dann im Ueberschuss der Mineralsäure zu carmoisinrother Flüssigkeit wieder auf. Die rothe Lösung der Säure in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau; die Farbe verändert sich nicht beim Erkalten, geht aber auf Zusatz von Wasser wieder in Roth über. Die gelben Krystalle erklärt A. W. H. auf das Bestimmteste für Eupitton. Nach seiner oben beschriebenen Entstehung stellt A. W. H. das Eupitton an die Seite der Rosolsäure. Aus C^2Cl^6 habe sich durch Einwirkung von Alkalien Oxalsäure gebildet und diese habe mit dem Pyrogallussäuredimethyläther ähnlich sich umgesetzt, wie die Oxalsäure mit dem Phenol bei der von Kolbe und Schmitt beobachteten Bildung der Rosolsäure. A. W. H. ist geneigt das Eupitton für sechsfach methoxylirte Rosolsäure zu erklären und ihm die Formel $C^{19}H^8(OCH^3)^6O^3$ zu geben, womit sowohl die eigenen, als auch die älteren Analysen C. Liebermann's stimmen. Um aus dem Eupitton die sechsfach hydroxylirte Rosolsäure zu erhalten, wurde es mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Es bildete sich jedoch neben Methylchlorid Pyrogallussäure. Mit Ammoniak reagirt das Eupitton ähnlich wie die Rosolsäure. Wie letztere hierbei Pararosanilin liefert, so gibt das Eupitton beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° während einiger Stunden sechsfach methoxylirtes Rosanilin. Die blaue alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Eupittons wird beim Erhitzen nahezu entfärbt, sie behält nur eine schwachbraune Färbung; beim Erkalten scheiden sich aus derselben lange, farblose Nadeln ab, welche sich an der Luft ein wenig färben. Die Ausbeute an diesen Nadeln ist nahezu quantitativ. Diese Nadeln sind in Alkohol schwer löslich, stark basischer Natur, lösen sich leicht in Säuren und werden durch Ammoniak oder fixe Alkalien wieder aus der sauren Lösung ausgeschieden. In conc. Säuren löst sich diese Base gelbroth; die Lösungen werden beim Verdünnen blau. Das Acetat gibt prachtvoll blaue Lösung, welche Seide und Wolle direct färbt, und beim Verdampfen einen das Licht kupferroth reflectirenden

Digitized by Google

Rückstand gibt. Versetzt man die concentrirte Lösung des Acetats mit Ammoniak oder Natronhydrat, so wird die Base in Gestalt hellvioletter Flocken gefällt; war die Lösung aber stark verdünnt und siedend heiss, so scheidet sich die Base erst nach kurzer Zeit in langen weissen, in violetter Flüssigkeit schwimmenden Nadeln aus; an der Luft werden die weissen Nadeln rasch bläulich. Die Analyse dieser Nadeln führt zur Formel $C^{19}H^{11}(OCH^3)^6N^3H^2O$. Wie das Rosanilin hält diese Base $1H^2O$ sehr fest.

Ketone.

Amidoacetophenon [1]) erhält man nach C. Engler [2]) am leichtesten durch Behandlung des krystallisirten Nitroacetophenons in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Beim Eindampfen der mittelst Schwefelwasserstoff vom Zinn befreiten Flüssigkeit schiesst das salzsaure Amidoacetophenon in langen, spiessigen Krystallen an von der Zusammensetzung $CH^3_CO_C^6H^4_NH^2,HCl$. Dieselben zersetzen sich mit viel Wasser theilweise unter Abscheidung freier Base und empfiehlt es sich deshalb die Lösung mit überschüssiger Salzsäure einzudampfen. Die freie Base wurde dargestellt durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der erhaltenen Lösung. Das Amidoacetophenon bildet kurze, pyramidale, gelb gefärbte Kryställchen, die sich bei stärkerem Erwärmen zersetzen. Es löst sich in Alkohol und in Aether, schmilzt zwischen 92 und 93° und ist eine nur schwache Base. Auch mit dem syrupösen Nitroacetophenon, welches beim Nitriren bei 45—50° erhalten werden kann, sind Reductionsversuche ausgeführt. Da jedoch die Trennung der beiden Nitroacetophenone und in Folge dessen dann auch die Trennung der respectiven Amidoderivate bis jetzt nicht möglich ist, haben Angaben über seine Eigenschaften wenig oder keinen Werth. In derselben Abhandlung [3]) sind auch die Oxydationsversuche beschrieben, die mit den beiden in der Kälte und in der Wärme dargestellten Nitroacetophenonen ausgeführt wurden. Das erstere, das feste Nitroprodukt, gibt beim Oxydiren mit Chromsäure nur die bei 140° schmelzende m-Nitrobenzoësäure. Aber auch bei Oxydation des flüssigen Nitroacetophenons war nur die bei 140° schmelzende Nitrobenzoësäure nachzuweisen. Mit Recht betrachtet Verf. deshalb letzteres Nitroacetophenon als im Wesent-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 366.
2) Berl. Ber. **11**, 932 (Referat über eine ältere Abh. v. Rummel, Inauguraldissert. Halle 1873.).
3) Rummel, Inaug.Diss. 1873, p. 31.

Digitized by Google

lichen aus der Metanitroverbindung bestehend, die nur durch Beimischung einer geringen Menge der flüchtigen Modification, wahrscheinlich aus dem Orthoderivat bestehend, in syrupartigem Zustand erhalten wird.

Acetophenon und Schwefelammonium. C. Engler [1]). Zu 250 Gr. Acetophenon wurde die 15-fache Menge einer gesättigten alkoholischen Lösung von NH^4SH gesetzt und die Mischung 6 Wochen unter zeitweisem Nachleiten von Schwefelwasserstoff stehen gelassen. Es schieden sich Krystalle von Schwefel ab, von welchem die Flüssigkeit abgegossen, alsdann mit viel Wasser vermischt wurde. Das abgeschiedene Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt, ergab jedoch über 200°, nachdem vorher beträchtliche Mengen Acetophenon und anderer penetrant riechender Flüssigkeiten übergegangen waren, ein Destillat, das beim Erkalten zu amorphen Krusten erstarrte. Letztere am aufrecht stehenden Kühler längere Zeit mit 80-procentigem Alkohol gekocht, geben an diesen einen Theil ab, während der grössere Theil in Form einer schmierigen, nicht in reinem Zustand zu erhaltenden Masse zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten hellgelb gefärbte Krysallnadeln von **Thioacetophenon,** $C^6H^5_CS_CH^3$, ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos wurden. Die Verbindung wird in alkoholischer Lösung mit Kupfer gekocht nicht zersetzt. Sie bildet, aus Alkohol ausgeschieden, farblose bis schwachgelbliche Blättchen oder Nadeln, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Aether, in Chloroform und in Benzol lösen. Sie sind sublimirbar und bilden dann leichte, bläulich schimmernde Krystallfederchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 119,5°. Der flüssige Theil, der bei Einwirkung des NH^4SH neben dem eben beschriebenen krystallisirten Körper in relativ grosser Menge entstand, wurde noch nicht näher untersucht, scheint aber seinem Verhalten nach theilweise aus einem Mercaptan zu bestehen. Bei der Einwirkung von K^2S und KSH auf Acetophenonchlorid, welch' letzteres bekanntlich immer gemischt mit $C^6H^5_CCl{=}CH^2$ erhalten wird, konnte wohl eine ganz geringe Menge des Thiacetophenons nachgewiesen werden, doch verläuft die Reaction durchaus nicht glatt und bilden sich sehr viel andere Produkte.

C. Engler [2]) erkennt die Richtigkeit der von Hunnius [3]) über das **Bromacetophenon** gemachten Bemerkungen an.

W. Städel hat in einer grösseren Abhandlung [4]) die Resultate seiner Untersuchungen über **Benzophenon** und **Diphenylmethan** zu-

1) Berl. Ber. 11, 930.
2) Berl. Ber. 11, 931.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 366.
4) Ann. Ch. 194, 307.

Digitized by Google

sammengestellt. Ueber die Einzelheiten dieser Untersuchungen ist früher schon berichtet worden [1]).

Ueber die Reduction des **Dinitrobenzophenons** [2]) (Schmp. 189°) berichten W. Staedel und E. Sauer [3]). Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure erhielten sie glatt Diamidobenzophenon (siehe bei Dioxybenzophenon). Anders verläuft die Reaction bei Anwendung von Zinkstaub und Salzsäure. Einmal, als die Reduction so weit wie möglich getrieben wurde, war auch Diamidobenzophenon entstanden, welches beim Versuch, es aus Wasser umzukrystallisiren, ein schön krystallisirendes Zersetzungsprodukt lieferte. Als das durch Ammoniak aus seiner schwefelsauren Lösung gefällte, noch unreine Diamidobenzophenon mit Wasser gekocht wurde, um es aufzulösen, ballte es sich zusammen und gab eine feste, amorphe Masse, während nur wenig sich löste. Diese amorphe Masse zeigte sich wohl in concentrirter, aber nicht in verdünnter Salzsäure löslich. Aus der Lösung in concentrirter Salzsäure schied sich auf Zusatz von etwas Wasser ein krystallinischer Niederschlag ab, der sich aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren liess und dann schöne, glänzende Säulen darstellte. Die Menge dieser Krystalle war zu gering für eine Untersuchung. In der Absicht, diese Krystalle in grösserer Menge herzustellen, wurde der Versuch mit grösseren Mengen von Dinitrobenzophenon wiederholt. Da jedoch die Mengenverhältnisse der angewandten Agentien bei diesem zweiten Versuche andere waren, als beim ersten, so erhielten Verff. nicht die gleichen Resultate. Während der Einwirkung des Zinks und der Salzsäure auf das Dinitrobenzophenon schied sich nämlich in nicht unbeträchtlicher Menge ein gelbrother Niederschlag aus und, nachdem die Reaction beendet war, enthielt die saure Lösung nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, deren Natur bis jetzt noch nicht hat festgestellt werden können. Der gelbrothe Niederschlag zeigte sich in allen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich. Aus Eisessig oder Anilin konnte er krystallisirt werden und gab dann rothbraune, mikroskopische Nadeln. Er ist nicht unzersetzt schmelzbar.

Ueber **schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzophenons** berichtet C. Engler [4]). Einwirkung von Schwfelammonium auf Benzophenon. Vermischt man eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, leitet in das Gemisch Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt in verschlossener Flasche am lauwarmen Ort stehen, so bemerkt man schon nach einigen Tagen die Ausscheidung feiner Nadeln, die sich mit der Zeit noch zusehends

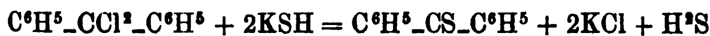
1) Jahresber. f. r. Ch. 1873—1877.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 440.
3) Berl. Ber. **11**, 1747.
4) Berl. Ber. **11**, 922.

Digitized by Google

vermehren. Zur Beendigung der Reaction wird die Flüssigkeit von 8 zu 8 Tagen mit Schwefelwasserstoff von Neuem gesättigt, worauf nach ca. 6 Wochen die Reaction an ihrem Ende angelangt zu sein scheint. Zur Abscheidung von Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff und Alkohol wird die ganze Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Wasser vermischt, die sich abscheidende, weisse, krystallinische Masse abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die gebildete Verbindung scheidet sich beim Erkalten in fast schneeweissen, feinen Nadeln aus. Ohne Zweifel liegt hier die gleiche Substanz vor, die schon Arno Behr[1]) durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von KSH auf Benzophenonchlorid erhalten hat; ausser im Schmelzpunkt, den Behr zu 152—153° angibt, stimmen die beiden Substanzen in allen Eigenschaften miteinander überein. Auf Grund des reactiven Verhaltens jedoch ist anzunehmen, dass dieser Körper nicht, wie Arno Behr muthmasst, das Sulfid des Benzophenons $C^6H^5_CS_C^6H^5$ ist, vielmehr als ein pinakonartiger Körper



betrachtet werden muss. Dafür, dass die Verbindung nicht das Mercaptan $(C^6H^5)^2CH_SH$ ist, spricht der Umstand, dass sie weder eine Metallverbindung liefert, noch auch bei Oxydation eine Sulfosäure gibt. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Benzophenonchlorid. Zum Vergleich der oben beschriebenen Schwefelverbindung mit der von Arno Behr dargestellten, wurde Benzophenonchlorid tropfenweise in eine gesättigte alkoholische Lösung von KSH eingetragen, die breiige Masse nach 24 Stunden filtrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol aus Aether umkrystallisirt. Sie wurde dabei in grossen, spiessigen Krystallen erhalten, die ebenso wie die aus Benzophenon mit NH^4SH dargestellten, den Schmelzpunkt 151° zeigten. Die beiden Körper müssen als identisch betrachtet werden und erklärt sich die Bildung der pinakonartigen Verbindung bei der von Behr angegebenen Methode durch die beiden Reactionen:



$$C^6H^5_CCl^2_C^6H^5 + 2KSH = C^6H^5_CS_C^6H^5 + 2KCl + H^2S$$



$$2(C^6H^5_CS_C^6H^5) + H^2S = (C^6H^5)^2{=}CH_S^2_CH{=}(C^6H^5)^2 + S.$$

Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen, die bei der Reinigung des Produktes der Einwirkung von KSH auf Benzophenonchlorid erhalten wurden, gaben beim Verdunsten eine braune, schmierige Masse, die jedoch nach 14tägigem Stehen fest geworden war. Nach

1) Berl. Ber. 5, 970.

Digitized by Google

mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether gelang es, aus dieser Masse eine ziemliche Menge kleiner, weisser Krystallnädelchen abzuscheiden, die den Schmelzpunkt 146.5° zeigten. Die Analyse der Verbindung ergab, dass die Verbindung als das eigentliche Thiobenzophenon $C^6H^5_CS_C^6H^5$ zu betrachten ist. In reactiver Beziehung unterscheidet sich der bei 146.5° schmelzende Körper von demjenigen mit dem Schmelzpunkt 151° insbesondere durch sein Verhalten in alkoholischer Lösung gegen molekulares Kupfer. Während letzterer, wie noch genauer gezeigt werden soll, dabei leicht Tetraphenyläthan liefert, wirkt unter gleichen Umständen Kupfer auf den ersteren gar nicht ein. Um einen weiteren Beleg dafür beizubringen, dass der bei 146.5° schmelzende Körper in der That das eigentliche Thiobenzophenon ist, wurde Benzophenonchlorid auf eine alkoholische Lösung von K^2S, erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohle und Auslaugen mit absolutem Alkohol, zur Einwirkung gebracht. Hier war also die Möglichkeit der Bildung des Pinakons sowohl, als auch eines Sulfhydrates ausgeschlossen. In der That zeigte sich starke Einwirkung; die Flüssigkeit, zuletzt auf dem Wasserbade erwärmt, schied reichlich Chlorkalium ab und ergab beim Eingiessen in viel Wasser eine bräunlichgelbe Masse, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisiren zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol wieder ganz das gleiche bei 146.5° schmelzende Schwefelketon erhalten wurde. Auch bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf das Chlorid des Benzhydrols, $C^6H^5_CHCl_C^6H^5$, hat Engler das bei 151° schmelzende pinakonartige Sulfid erhalten. Lässt man auf das Thiobenzophenon in alkoholischer Lösung lange Zeit H^2S wirken, oder besser, tropft man Salzsäure zu einer Lösung von KSH und dem Thiobenzophenon, so scheint der letztere Körper in den pinakonartigen überzugehen, ähnlich wie gewöhnliches Benzophenon in Benzpinakon, wenigstens wurde bemerkt, dass der Schmelzpunkt von 146.5 auf 150° in die Höhe ging; auch lässt sich nach dieser Umwandlung beim Kochen der alkoholischen Lösung mit metallischem Kupfer leicht das Tetraphenyläthan erhalten, gerade so wie aus dem auf anderem Weg dargestellten Pinakonsulfid. Uebrigens zeigt sich das Kupfer gegenüber dem Thiobenzophenon vollkommen wirkungslos nur dann, wenn ganz absoluter Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird; nimmt man wässrigen Alkohol, so entsteht auch aus dem Thiobenzophenon etwas Tetraphenyläthan, wenn auch nur ganz langsam. Es darf wohl angenommen werden, dass Wasser und molekulares Kupfer in diesem Falle als Wasserstoffquelle wirken, wodurch der Körper $C^6H^5_CS_C^6H^5$ in den pinakonartigen umgewandelt wird. Beide Schwefelverbindungen des Benzophenons liefern bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure nur Benzophenon. Zur

Digitized by Google

Bildung des eigentlichen Sulfhydrates wurde Fünffachschwefelphosphor auf Benzhydrol zur Wirkung gebracht. Das Benzhydrol wurde in einem Kölbchen gerade zum Schmelzen erhitzt und der feingepulverte P^2S^5 vorsichtig eingetragen. Es trat bald energische Reaction ein. Die wiedererkaltete Masse wurde mit Wasser vermischt, mit Aether aufgenommen und schied sich nun als eine von Oel durchdrungene krystallinische Masse ab, aus der mittelst kalten Aethers die darin schwer lösliche, krystallinische Substanz leicht von dem leicht löslichen Oel zu trennen war. Erstere erwies sich nach einigemaligem Umkrystallisiren als das bei 151° schmelzende Schwefelderivat. Das Oel, welches nach Verdunsten des Aethers zurückbleibt, besitzt einen höchst penetranten Geruch, ist leicht in Aether, in Alkohol schwer löslich und lässt sich wegen Zersetzung nicht destilliren. Da es nicht möglich war, das Oel von dem darin gelösten festen Sulfide vollständig zu trennen, wurde die Darstellung einer Quecksilberverbindung versucht. Mit Quecksilberoxyd zusammen gebracht, tritt sofort Reaction ein; ebenso geben sowohl die alkoholischen, als auch die ätherischen Lösungen mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge. Der aus ätherischer Lösung mit ätherischer Quecksilberchloridlösung erhaltene gut gewaschene Niederschlag ergab bei der Analyse die Formel: $[(C^6H^5)^2CH\text{-}S]^2Hg$.

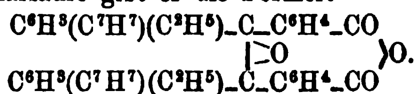
Desoxybenzoïn gibt nach Golubeff[1]) bei Einwirkung rauchender Salpetersäure (1,475) eine Mononitroverb., $C^{14}H^{11}(NO^2)O$, krystallinisch, Schmp. 140—142° und eine Dinitroverb., $C^{14}H^{10}(NO^2)^2O$, krystallisirt aus Aether, Schmp. 120°. Die Mononitroverb. liefert bei Reduction durch Sn und HCl Amidodesoxybenzoïn, $C^{14}H^{11}(NH^2)O$, Schmp. 95—96°; scheint mit dem aus Nitrobenzyl darstellbaren identisch zu sein. Dinitroverb. liefert auch eine krystallinische Base.

Desoxybenzoin wird nach den Beobachtungen N. Zinin's in alkalischer Flüssigkeit durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und liefert **Benzamaron.** Dieser Körper wird nun durch kochende alkoholische Kali-, besser Natronlauge, in **Amarsäure**[2]) verwandelt. Die früher für diese Säure aufgestellte Formel wird nunmehr auf Grund neuerer Versuche von N. Zinin[3]) corrigirt und zu $C^{46}H^{42}O^6$ angegeben. Sie krystallisirt aus Alkohol mit 2 Mol. H^2O, verliert diese bei 100° und geht bei 140—150° in ihr Anhydrid, $C^{46}H^{38}O^4$, über. Das Anhydrid ist zunächst amorph und halbflüssig, verwandelt sich aber, wenn man es, noch flüssig, mit Alkohol übergiesst, unter lebhafter Erwärmung in eine nadelförmig krystallinische Masse; Schmp.

1) Berl. Ber. 11, 1939.
2) Liebig, Jahresb. 1870, 586.
3) Mel. ph. ch. 10, 489.

Digitized by Google

140,5°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die Amarsäure unter Entwicklung von Wasserstoff (die Menge des Wasserstoffs wurde bestimmt und entsprach der folgenden Gleichung) in die Kaliumsalze der Benzoësäure und der Pyroamarsäure über, $C^{46}H^{38}O^4 + 4KOH = 2C^{16}H^{15}KO^2 + 2C^7H^5KO^2 + H^2$. Diese Pyroamarsäure, $C^{16}H^{16}O^2$, (Benzyläthylbenzoësäure, $C^6H^3 \begin{cases} C^7H^7 \\ C^2H^5 \\ COOH \end{cases}$), krystallisirt aus Aether in dicken, rhombischen Tafeln oder Prismen; Schmp. 94°; in kleinen Mengen (nicht über 4 Gr.) unzersetzt flüchtig, bei 200° zersetzbar. Alkalisalze krystallisiren schlecht. Dass sich an der Bildung der Amarsäure aus dem Benzamaron auch der Alkohol der alkoholischen Kalilauge betheiligt, erhellt daraus, dass bei Anwendung von methyl- oder amylalkoholischer Kalilauge auf Benzamaron verschiedene Produkte entstehen, die jedoch wegen harzartiger Beschaffenheit nicht näher untersucht wurden, und dass bei Einwirkung von isobutyl-alkoholischer Kalilauge eine Isobutylamarsäure entsteht, während es für Bildung des Benzamarons ganz gleichgültig, in welchem Alkohol man das Desoxybenzoïn löst. Die Isobutylamarsäure, $C^{50}H^{50}O^6$, krystallisirt aus Weingeist in rhombischen Tafeln, Schmp. 175—179°, bei welcher Temperatur Wasserdampf entweicht, während eine harzige Masse oder ein dickflüssiges Oel, das Anhydrid der Isobutylamarsäure, zurückbleibt. Die Salze der Isobutylamarsäure sind meist seifenartig. Das Ba-salz krystallisirt aus verdünntem Weingeist in mikroskopischen Kryställchen, $C^{50}H^{48}O^6Ba + 6H^2O$. Das Anhydrid der Isobutylamarsäure, $C^{50}H^{46}O^4$, krystallisirt aus Alkohol in verwachsenen, vierseitigen Prismen; Schmp. 187°; in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig; gibt mit wässerigen Alkalien Salze der Isobutylamarsäure. Schmelzendes Kalihydrat zersetzt die Säure in Kaliumbenzoat und das Kaliumsalz eine Pyrosäure; $C^{18}H^{20}O^2$. Diese Pyrosäure krystallisirt in vierseitigen, schiefen, rhombischen Prismen; Schmp. 172°; in kleinen Mengen destillirbar; sie bildet mit Alkalicarbonaten Salze; Silbersalz fällt als krystallinisch werdender Niederschlag. Diese Säure fasst N. Zinin als Benzyl'isobutylbenzoësäure[1]), $C^6H^3 \begin{cases} C^7H^7 \\ C^4H^9 \\ COOH \end{cases}$, auf. Dem Anhydrid der Amarsäure gibt er die Formel:



1) In der Abh. wird zwar die Isobutylamarsäure so bezeichnet; doch wohl nur aus Versehen.

Digitized by Google

Dixylylketon, $CO=[C^6H^3(CH^3)^2]^2$, entsteht nach E. Ador und A. Rilliet[1]) aus Xylol und $COCl^2$ bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Dasselbe siedet gegen 340° und erstarrt nicht bei —60°. Beim Kochen mit Kalilauge gibt es eine Säure, $C^6H^3(CH^3)^2COOH$, die durch Oxydation in Säuren von den Formeln $C^6H^3(CH^3)(COOH)^2$ und $C^6H^3(COOH)^3$ überführt wird. Kocht man das Keton längere Zeit, so tritt Wasser aus und es entsteht ein Kohlenwasserstoff $C^{17}H^{16}$.

Dioxybenzophenon[2]), $CO=(C^6H^4OH)^2$, haben W. Staedel und E. Sauer[3]) aus Dinitrobenzophenon[4]) dargestellt. Dinitrobenzophenon vom Schmelzpunkt 189° erhält man leichter als durch Nitriren von Benzophenon, durch Oxydation des Dinitrodiphenylmethans (Schmelzp. 183°). Zur Reduction wurde Letzteres mit wenig Weingeist übergossen, dann mit conc. Salzsäure und Zinn erwärmt. Während eine lebhafte Wasserstoffentwickelung stattfand, wurde so lange Dinitrobenzophenon zugetragen, als sich dasselbe rasch und vollständig auflöste. Die heisse Lösung wurde vom überschüssigen Zinn abfiltrirt und schied nach dem Erkalten, reichlicher nach dem Verdampfen, schöne Krystalle (etwas gelb gefärbt) eines Zinndoppelsalzes aus von der Formel $C^{13}H^8O(NH^2)^2 2HCl + 2SnCl^2$. Dieses Salz lässt sich aus angesäuertem Wasser gut umkrystallisiren. Daraus wurde das Chlorhydrat des Diamidobenzophenons, $C^{13}H^8O(NH^2)^2 2HCl$, bereitet. Dieses krystallisirt sehr leicht in grossen, dicken Tafeln. Uebergiesst man es mit wenig Wasser, so löst es sich anfänglich theilweise auf; die Lösung scheidet aber auf Zusatz von etwas mehr Wasser wieder feine, weisse Blättchen aus, welche wahrscheinlich ein basisches Salz darstellen. Aus angesäuertem Wasser kann das Chlorhydrat umkrystallisirt werden. Versetzt man die Lösung desselben mit Ammoniak, so scheidet sich die freie Base, das Diamidobenzophenon, als weisser, amorpher, rasch krystallinisch werdender Niederschlag aus, der in heissem Wasser etwas löslich ist, jedoch beim Kochen mit Wasser zum grössten Theil zersetzt wird. Am besten reinigt man die Base, da sie auch aus Alkohol nur schlecht krystallisirt, indem man sie in Wasser und wenig Salzsäure löst und diese Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. War die Lösung nicht zu concentrirt, so scheidet sich die Base in schönen, weissen Nadeln ab, die bei 172° schmelzen. Aus einer sehr verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim längeren Stehen in kleinen, compacten, sehr flächenreichen Kryställchen. Dioxybenzophenon, $C^{13}H^8(OH)^2O$, liess sich mit grösster Leichtigkeit und quantitativ aus dem Chlorhydrat des Diamido-

1) Berl. Ber. **11**, 399.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 435.
3) Berl. Ber. **11**, 1747.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 440.

Digitized by Google

benzophenons darstellen. Es wurde dasselbe in etwas angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzt, sofort angesäuert und gekocht. Es trat alsbald lebhafte Stickstoffentwicklung ein und die anfangs farblose, auf Zusatz von Kaliumnitrit roth gewordene Flüssigkeit wurde wieder nahezu farblos. Nach dem Erkalten war sie erfüllt von langen, feinen Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein waren. Sie konnten sofort als das schon früher von Staedel und Fr. Gail beschriebene Dioxybenzophenon erkannt werden. Der Schmelzpunkt der Nadeln lag genau bei 210° wie der des Dioxybenzophenons aus Dioxydiphenylmethan. Zum Ueberfluss wurde, behufs Fesstellung der Identität beider Dioxybenzophenone, der Benzoyläther dargestellt, der nicht allein die charakteristischen Erscheinungen bei der Krystallisation, sondern auch den Schmelzpunkt 181—182° mit dem Benzoyläther des Ketons aus Dioxydiphenylmethan gemein hatte. H. Caro und C. Graebe[1]) hatten durch Erhitzen von Aurin mit Wasser auf 220—250°, A. Baeyer und J. Burkhardt[2]) durch Schmelzen von Phenolphtaleïn oder Phenolphtalideïn mit Kalihydrat, und C. Liebermann[3]) aus Rosanilinchlorhydrat bei Einwirkung hocherhitzten Wassers eine stickstofffreie Substanz erhalten, welche die gleiche procentische Zusammensetzung und Eigenschaften besass, wie das Dioxybenzophenon. Die geringen Abweichungen in den Schmelzpunkten, welche von den verschiedenen Bearbeitern beobachtet wurden, können wohl auf geringe Verunreinigungen zurückgeführt werden. So fanden Baeyer und Burkhardt den Schmelzpunkt des Dioxybenzophenons bei 206° statt bei 210°, den des Acetäthers bei 148° statt bei 152°; Liebermann gibt den Schmelzpunkt des Benzoyläthers zu 180—181°, statt 181 bis 182° an. Doch sind ausserdem die Differenzen auch zu gering, um an einer Identität aller der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen zweifeln zu lassen. A. Baeyer und J. Burkhardt fügen den Angaben W. Staedel's über dieses Dioxybenzophenon noch Folgendes zu. Mit Brom liefert es ein Tetrabromsubstitutionsproduct, das in farblosen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Krystallen erhalten wird, bei 213—214° schmilzt und höher erhitzt unzersetzt destillirt. Natronlauge und Zinkstaub verwandeln das Dioxybenzophenon in eine Substanz, welche ihrem Verhalten nach ein Dioxybenzhydrol ist, ihrer Unbeständigkeit wegen aber nicht analysirt werden konnte. Versetzt man nämlich die farblose alkalische Lösung mit einer Säure, so scheidet sich ein rothes,

1) Berl. Ber. 11, 1348.
2) Berl. Ber. 11, 1299.
3) Berl. Ber. 11, 1434.

Digitized by Google

harziges Condensationsproduct ab, welches sich mit dunkelblauvioletter Farbe in Kalilauge löst. Aehnliche Beobachtungen über die Reduction des Dioxybenzophenons haben Gräbe und Caro gemacht.

O. Doebner und W. Stackmann [1]) haben ihre Untersuchungen über **Oxyketone** [2]) fortgesetzt. Erhitzt man Phenolacetat mit Benzoylchlorid, so entsteht quantitativ Phenolbenzoat. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gibt Benzoylphenol reichlich Diphenylmethan. Wird Benzoylchlorid mit Resorcinbenzoyläther (Schmp. 117°) und Chlorzink erhitzt und die entstehenden Rohproducte mit alkohol. Kali verseift, so entstehen unter Salzsäureentwicklung zwei Ketone: Benzoresorcin, $C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^3{=}(OH)^2$ (Blätter oder Nadeln, Schmp. 144°; Dibenzoyläther, farblose Prismen, Schmp. 141°) und Dibenzoresorcin, $(C^6H^5\text{-}CO)^2{=}C^6H^2{=}(OH)^2$ (farblose Blätter, Schmp. 149°; Diacetäther, Nadeln, Schmp. 150°; Dibenzoyläther, Nadeln, Schmp. 151°).

Diimidophenolphtaleïn, $C^6H^4\begin{cases}C(NH)\text{-}C^6H^4OH\\C(NH)\text{-}C^6H^4OH\end{cases}$, entsteht nach A. Baeyer und J. B. Burkhardt [3]) beim Erhitzen von Phenolphtaleïn mit wässerigem Ammoniak auf 160—170°. Aus Benzol-Alkohol farblose spitze Nadeln; wird bei 260° roth, schmilzt bei 265 bis 266°. Löslich in Alkalien; löslich in conc. Schwefels. durch H^2O aus der Lösung fällbar. Tetrabromdiimidophenolphtaleïn, $C^6H^4{=}[C(NH)\text{-}C^6H^2Br^2OH]^2$, aus Tetrabromphenolphataleïn, farblose Nadeln, Schmp. 280°; gibt mit Acetanhydrid die bei 241° schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende Tetraacetverbindung, $C^6H^4{=}C(N\text{-}C^2H^3O)\text{-}C^6H^2Br^2\text{-}OC^2H^3O]^2$. Leitet man in die alkoholische Lösung der Tetrabromverbindung salpetrige Säure, so entsteht Dibromdinitrodiimidophenolphtaleïn, kleine gelbe Krystalle.

Synthesen des **Fluoresceïns** siehe pag. 347.

Hydrochinonphtaleïn ist neuerdings von G. Ekstrand [4]) näher untersucht worden. G. E. hat zu dessen Darstellung Hydrochinon mit Phtalsäureanhydrid und Zinnchlorid mehrere Stunden auf 120—130° erhitzt. Er erhielt mehr als 70% vom Gewicht des angewendeten Hydrochinons an Phtaleïn. Den Schmelzpunkt findet G. E. bei 226—227° (uncorr.). Es löst sich sehr wenig in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Tafeln aus. Aether löst es reichlich und hinterlässt es beim Verdunsten in Nadeln. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Wasser in Nadeln gefällt, die sich beim anhaltenden Kochen in flimmernde Blättchen verwandeln.

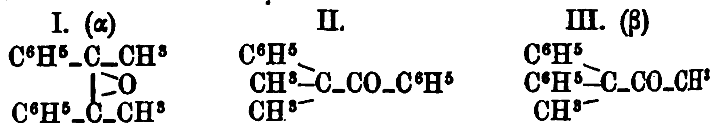
1) Berl. Ber. **11**, 2269.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 445.
3) Berl. Ber. **11**, 1297.
4) Berl. Ber. **11**, 713; vgl. auch Grimm, Jahresb. f. r. Ch. 1873, 357.

Digitized by Google

Diese Blättchen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches schon un- 160^{0} entweicht. **Diacetverbindung** aus Phtaleïn und Acetanhy- drid, $C^{20}H^{10}O^{5}(C^{2}H^{3}O)^{2}$, schöne Krystalle; Schmp. 210°; kann Natronlauge lange gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleid- Setzt man zu einer Lösung des Phtaleïns in Alkohol oder Eises- Brom, so entsteht nach einiger Zeit ein gelber, flockiger Niederschl- einer **Bromverbindung**, welche jedoch noch nicht krystalli- erhalten wurde. Ein **Pentabromphtaleïn**, $C^{20}H^{7}Br^{5}O^{5}$, f- als gelber, krystallinischer Niederschlag, wenn man Brom im Ueb- schuss zu einer Eisessiglösung des Phtaleïns bringt und längere Z- kocht. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in kleinen Tafeln. Sch- über 300^{0}. In Alkalien farblos löslich. **Phtalin**, $C^{20}H^{14}O^{5}$, e- steht beim Erhitzen von **Phtaleïn** mit Natronlauge und Zinkst- krystallisirt aus Aether, nach Zusatz von Benzol mit 1 Mol. C- in farblosen Tafeln; löst sich farblos in Alkalien, die Lösung aber beim Stehen, rascher beim Erwärmen violett unter Rückbil- von Phtaleïn. In Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; Lösung gibt mit Waseer eine olivengrüne, flockige Fällung des Ph- **lidins**, welches sich in Aether mit grüner Fluorescenz löst. Di- Lösung scheint sich bald zu oxydiren und setzt ein violettes Pul- ab. **Diacetylphtalin**, $C^{20}H^{12}O^{5}(C^{2}H^{3}O)^{2}$, krystallisirt Holzgeist in farblosen Prismen; Schmp. $190-191^{\circ}$ (uncorr.).

Ueber **Pinakone** und **Pinakoline** der aromatischen Reihe lieg- mehrere Abhandlungen von W. **Thörner** und Th. **Zincke**[1] u- von A. **Breuer** und Th. **Zincke**[2] vor.

Acetophenonpinakoline (W. Th. u. Th. Z.). Bei Ei- wirkung von Salzsäure und Zink auf eine alkoholische Lösung v- Acetophenon erhält man von den nach Verff. möglichen oder wah- scheinlichen Pinakolinen:



neben einem ölförmigen Körper nur das Pinakolin III. Dieses i- in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aether und heissem Alkohol leic- löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gross- wasserhellen, scheinbar rhombischen Prismen oder kurzen, dick- Säulen; Schmp. $41-41{,}5^{0}$; Sdp. $310-311^{\circ}$. Wird von Acetylchlori- nicht verändert. Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Essigsäure un- **Diphenylmethylmethan** (pag. 396) (keine Benzoësäure); mi- Jodwasserstoff und Phosphor **Diphenylmethyläthylmethan**

1) Berl. Ber. **11**, 65, 1396, 1988. 2) Berl. Ber. **11**, 72, 1399.

Digitized by Google

(p. 397); bei Oxydation Diphenylmethylesssigsäure (pag. 397), neben wechselnden Mengen von Benzophenon und Benzoësäure. Der oben erwähnte ölförmige Körper wurde destillirt; dabei gewann man Acetophenonpinakon, (unter 300° siedend) neben einem bei 107—108° schmelzenden Körper und ferner, bei 301—303° siedend ein Gemenge, das mit Natronkalk erhitzt Benzoësäure, Essigsäure und Diphenylmethylmethan lieferte. Acetophenonpinakolin und den bei 107—108° schmelzenden Körper haben Verff. dann auch noch durch Einwirkung von Natriumamalgam erhalten. Das Pinakon wurde von Acetylchlorid verändert, ging aber weder in das eben beschriebene Pinakolin III. noch in den seiner Zeit von Gräbe [1]) beschriebenen, mit diesem Pinakolin isomeren Körper $C^{16}H^{16}O$ über. Der bei 107—108° schmelzende Körper wurde von Acetylchlorid nicht angegriffen.

A. Emmerling und C. Engler haben früher [2]) angegeben, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenon neben Phenyläthylalkohol (flüssig) ein Acetophenon-pinakon (fest) entstehe. Später haben C. Engler und H. Bethge [3]) verschiedene Derivate des Phenyläthylalkohols beschrieben. Buchka [4]) hat alsdann behauptet, dass bei Reduction von Acetophenon durch Natriumamalgam nur ein festes Product entstehe und kein Phenyläthylalkohol. C. Engler [5]) wiederholt nun die frühere Angabe von A. Emmerling und ihm, worauf K. Buchka [6]) vorläufig erwiedert und seine Behauptung aufrecht erhält.

Styrolenalkohol [7]) gehört in die Klasse der Pinakone. A. Breuer und Th. Zincke [8]) haben nun versucht, von ihm ausgehend Pinakoline darzustellen. Zunächst beschreiben jedoch Verff. eine Reihe von Versuchen, die zum Zweck unternommen waren, ähnliches Verhalten beim Styrolenbromid (Schmp. 73,5—74°, nicht 68—69°, wie in den Lehrbüchern angegeben) zu constatiren, wie seiner Zeit beim Stilbenbromid [9]). Jedoch gelang es ihnen nur in einem Falle, einen von Styrolenalkohol verschiedenen Körper zu gewinnen, der bei 123—126° schmolz. Erwärmt man Styrolenalkohol mit 20% Schwefelsäure, so trübt sich die anfangs klare Lösung sehr rasch und auf der Oberfläche scheidet sich ein Oel von durchdringendem aromatischen Geruch ab, welches durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wird. Dies ist das β-Pinakolin und identisch mit Radziszewski's Phenylacetaldehyd.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 428.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1873, 354.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 375.
4) Berl. Ber. **10,** 1714.
5) Berl. Ber. **11,** 934.
6) Berl. Ber. **11,** 1550.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 351.
8) Berl. Ber. **11,** 1399.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 424; 1876, 311.

Digitized by Google

Mit Natriumdisulfit bildet es eine sehr leicht in Wasser lösliche, krystallisirende Verbindung. Wendet man statt der 20% Schwefelsäure eine Säure an, welche mit 5 Thln. Wasser verdünnt ist, so erhält man aus Styrolenalkohol das α-Pinakolin, $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\rangle O$ [1]), welches ein dickes, schwach gelbliches Oel bildet, bei ca. 260° unter 50 Mm. Druck siedet und in Wasser unlöslich ist. 20% Schwefelsäure, Acetylchlorid, Benzoylchlorid verwandeln es rasch in das β-Pinakolin, PBr^5 in Styrolenbromid; Benzoësäureanhydrid lässt es unverändert, Benzoësäure verwandelt es in Styrolendibenzoat. CrO^3 in Eisessig oxydiren es zu Benzoësäure; nebenbei entsteht eine kleine Menge einer bei 54—56° schmelzenden Säure (unreine α-Toluylsäure?). Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure führt den Styrolenalkohol in einen Kohlenwasserstoff $C^{16}H^{12}$ über (Beschreibung siehe pag. 401).

Benzpinakoline (Diphenylpinakoline). Aus Benzpinakon haben W. Thörner und Th. Zincke ein Benzpinakolin [2]) erhalten. Jetzt [3]) zeigen sie, dass dieses auch entsteht bei Einwirkung von Zink und Salzsäure (besser Schwefelsäure) auf Benzophenon, in Alkohol gelöst. Zugleich finden Verff. aber auch, dass sich hierbei das theoretisch vermuthete α-Pinakolin gleichzeitig bildet, während das schon bekannte nun als β-Pinakolin bezeichnet wird [4]). In der ersten der beiden Mittheilungen beschreiben W. Th. und Th. Z. als α-Pinakolin (allerdings unter Vorbehalt) eine Substanz, die sie später als eine Mischung erkannten und die nachfolgende Beschreibung ist der zweiten Mittheilung entnommen. Das α-Pinakolin krystallisirt mit dem Pinakon zusammen in anscheinend einheitlichen, von dem reinen Pinakon nicht zu unterscheidenden Nadeln, vom Schmp. 185—190°. Zur Trennung beider erhitzt man kurze Zeit auf 190—200°, zieht die Spaltungsproducte des Pinakons (Benzhydrol und Benzophenon) mit Ligroïn aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Das α-Pinakolin krystallisirt in schönen, büschel- oder fächerförmig vereinigten Nadeln; Schmp. 204—204,5°; Verff. erkannten, dass das α-Pinakolin mit Arno Behr's Tetraphenyläthylenoxyd [5]) identisch ist, da sie sich überzeugten, dass dieser Körper (von A. B. dargestellt) bei 201,5—202,5° schmolz (A. B. gab 197—199° an) und ebenso wie das α-Pinakolin bei Einwirkung von Acetylchlorid in β-Pinakolin übergeht und bei der Oxy-

1) Diese Formel kann auch verdoppelt werden.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 438.
3) Berl. Ber. 11, 65; 1396.
4) Analog der Bezeichnung der beiden von W. Thörner beschriebenen Tolylphenylpinakoline (Jahresber. f. r. Ch. 1876, 313).
5) Berl. Ber. 5, 277.

Digitized by Google

dation ebenso Benzophenon liefert, wie das α-Pinakolin. Mit Natronkalk erhitzt liefert das α-Pinakolin etwas Benzoësäure, sehr wenig Benzophenon und einen Kohlenwasserstoff $nC^{18}H^{10}$ (Schmp. 243—244°), der möglicherweise ein Polymeres des Tetraphenyläthylens ist. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig in gut ausgebildeten, fast farblosen Krystallen, die beim Reiben stark electrisch werden, in Benzol, Toluol, CS^2, $CHCl^3$, Ligroïn, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig sehr schwer löslich sind. Alle Lösungen zeigen auch bei sehr starker Verdünnung eine schöne blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Pikrinsäure verschwindet, ohne dass sich eine Pikrinsäure-Verbindung bildet. — Das β-Pinakolin liefert bei der Oxydation Benzoësäure und Triphenylcarbinol, beim Erhitzen mit Natronkalk Triphenylmethan und Benzoësäure, bei Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor Tetraphenyläthan. Auf Grund dieser Versuche geben Verff. dem β-Pinakolin die Formel $(C^6H^5)^3{\equiv}C{-}CO{-}C^6H^5$; für das α-Pinakolin stellen sie keine Formel definitiv auf.

Tolylphenylpinakoline. Wird α-Tolylphenylpinakolin[1]) mit Natronkalk erhitzt, so entsteht eine bei 186—187° schmelzende Verbindung; β-Tolylphenylpinakolin liefert Ditolylphenylmethan (siehe pag. 297) wodurch dessen früher aufgestellte Formel bestätigt wird. (Thörner und Zincke.)

In der Erwartung, dass die α-Pinakoline sich direct aus Hydrolen und Ketonen unter Wasseraustritt bilden könnten, haben Thörner und Zincke Gemische von Benzhydrol und Benzophenon (theils durch Erhitzen von Benzpinakon, theils durch directe Mischung des Componenten erhalten) in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, längere oder kürzere Zeit, bei höherer oder niederer Temperatur der Einwirkung von Chlorzink oder Salzsäure ausgesetzt, jedoch ohne Pinakoline zu bekommen. Nur in zwei Fällen (alkoholische Lösung und $ZnCl^2$) fand Einwirkung statt. Einmal erhielten Verff. Benzpinakon, das andere Mal einen bei 196° schmelzenden Körper. Aus Tolylphenylketon und dessen Hydrol haben Verff. die Bildung von α-Pinakolin beobachten können. Da diese Versuche jedoch nur mit geschmolzenem Tolylphenylpinakon (Tolylphenylhydrol war noch unbekannt, s. übrigens E. und O. Fischer pag. 395) ausgeführt sind, so sind sie nicht beweisend. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen beobachteten Verff., dass Benzpinakon beim Schmelzen etwas Gas entwickelt und Wasser abscheidet. Sie erhielten daraus leicht einen bei 107—108° schmelzenden Körper, den sie für identisch

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 313.

Digitized by Google

mit Linnemann's Benzhydroläther erkannten, den sie aber, da er durch Acetylchlorid leicht in β-Benzpinakolin überführt wird nicht als eine solche Verbindung ansprechen, sondern den sie als aus der Einwirkung von Benzophenon auf Benzhydrol hervorgegangen betrachten und ihm demgemäss die Formel $C^{26}H^{20}O$ geben. Derselbe bildet sich auch, wenn auch langsamer aus Benzhydrol allein, bei dessen Erhitzen zuerst, wie nachgewiesen wurde, Diphenylmethan und Benzophenon entstehen.

Pinakoline aus Hydro- und Isohydrobenzoïn. A. Breuer und Th. Zincke [1]) haben durch neuere Untersuchungen erwiesen, dass die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydro- und Isohydrobenzoïn entstehenden Verbindungen [2]) Pinakoline sind. Die beiden, von einander verschiedenen festen Verbindungen werden als α-Pinakoline und die aus beiden Alkoholen entstehende flüssige Verbindung als β-Pinakolin zu bezeichnen sein. Die beiden α-Pinakoline, (chemisch identisch), physikalisch isomer, haben früher die Formel $\begin{matrix} C^6H^5_CH \\ | \\ C^6H^5_CH \end{matrix}\Big\rangle O$ erhalten. Das α-Pinakolin aus Hydrobenzoïn gibt mit Benzoësäure bei 230—240° Bittermandelöl und Stilben (wenig) neben Hydrodibenzoat (?) Schmp. 244—245°; die Verbindung aus Isohydrobenzoïn nur Stilben und Bittermandelöl. Essigsäure gab bei 160—170° mit dem ersten Hydrobiacetat (Schmp. 134°), das zweite Stilben und Bittermandelöl. PCl^5 gibt mit beiden Stilbenchlorid (Schmp. 192°), neben halbflüssigem, angenehm riechendem Körper. Einmal entstand aus dem α-Pinakolin aus Isohydrobenzoïn ein drittes [3]) Stilbenchlorid, Schmp. 152—154°. Beim Erhitzen für sich zersetzen sich beide α-Pinakoline schon bei 150—160° in Stilben und Bittermandelöl. Gegen Oxydationsmittel verhalten sich beide ganz identisch. Beide liefern mit CrO^3 in Eisessig, Benzoësäure und Körper $C^{28}H^{22}O^3$ und $C^{15}H^{12}O^2$. $C^{28}H^{22}O^3$ ist in Alkohol, Aether und Ligroïn schwer löslich, in Benzol und heissem Eisessig leicht; krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen; Schmp. 154,5—155°. Längeres Kochen führt sie in eine andere Verbindung über. Diese bilden schöne Krystalle, Schmp. 97—98°. Beim Erhitzen mit HJ und P geht $C^{28}H^{22}O^3$ in Dibenzyl und $C^{15}H^{12}O^2$ über. Dieses letztere krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in feinen, glänzenden Blättchen, aus Ligroïn in compacten Krystallen; Schmp. 144—145,5°; gibt mit CrO^3 und Eisessig Benzophenon. Die α-Pinakoline werden durch HJ und P nahezu glatt zu Dibenzyl reducirt. Verff. sind der Ansicht, dass

1) Berl. Ber. 11, 72.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 311.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 327.

Digitized by Google

die Formeln der α-Pinakoline zu verdoppeln sind. Das β-Pinakolin hatte früher die Formel $\frac{C^6H^5}{C^6H^5}\rangle CH_CHO$ erhalten. Versuche, dieses Aldehyd durch Oxydationsmittel in die Diphenylessigsäure zu verwandeln, schlugen fehl. Alkoholisches Kali erzeugt daraus Benzhydrol und Diphenylmethan, neben Diphenylessigsäure (Schmp. 142—145°). Die α-Pinakoline werden durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100—170° in β-Pinakolin verwandelt; verdünnte Schwefelsäure wirkt erst bei 180—200° ein und erzeugt glatt dasselbe Product.

Ketonsäuren.

In Fortsetzung ihrer Untersuchung über die **Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride** [1]) haben S. Gabriel und A. Michael [2]) zunächst constatirt, dass der bei der Bereitung von Phtalylessigsäure als Nebenproduct entstehende gelbe Körper [3]) C^9H^4O, bei 447° noch nicht schmilzt, keinen Wasserstoff aufnimmt (bei Behandlung mit HJ und P bei 200°) und mit Brom sich nicht vereinigt, dass er ebensowenig von Kalilauge angegriffen wird, aber von schmelzendem Kali zersetzt wird unter Bildung einer sauren Verbindung $C^9H^6O^2$. Diese Verbindung bildet aus verdünnter Essigsäure oder verd. Alkohol krystallisirt, dicke, breite Prismen, die häufig zu Gruppen vereint auftreten; Schmp. 259—261° (uncorr.), leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Ammoniak gab mit Silbernitrat schleimige Fällung $C^9H^5AgO^2$. Ein Natriumsalz hat die Formel $C^9H^5NaO^2$. Wird die freie Säure über Aetzkalk destillirt, so entsteht Triphenylbenzol, mit allen den von Engler und Heine [4]) angegebenen Eigenschaften. Danach scheint die Säure eine Triphenylbenzoltricarbonsäure, $C^6H^3\equiv(C^6H^4COOK)^3$, zu sein [5]). Dem gelben Körper kann man dann wohl mit Recht die Formel $C^{27}H^{12}O^3$ oder $C^6\left(\begin{matrix}-CO\\-C^6H^4\end{matrix}\rangle\right)^3$ beilegen. Verff. bezeichnen ihn als Tribenzoylenbenzol und denken, dass derselbe aus dem aus Phtalylessigsäure zuerst entstandenen Benzoylenacetylen, $\begin{matrix}C_C^6H^4\\ ||| \quad | \\ C_CO\end{matrix}$, durch Polymerisation sich direct gebildet habe. Die früher angenommene ein-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 451.
2) Berl. Ber. **11**, 1007.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 454.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 299; 1874, 417.
5) Verff. geben dieser Verbindung den Namen »Phenenyltribenzoësäure« (C^6H^3 = Phenenyl, analog CH = Methenyl).

Digitized by Google

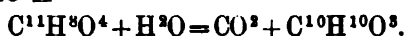
fache Formel, welche denselben als Benzoylenacetylen darstellt, glauben Verff. mit Recht nicht aufrecht erhalten zu können, wegen den oben angegebenen Eigenschaften des Körpers.

Während Phtalylessigsäure durch feuchtes Brom direct in Tribromacetophenoncarbonsäure umgewandelt wird [1]), geht die fertig gebildete Acetophenoncarbonsäure beim Erwärmen mit Brom und Eisessig auf 100° in einen Körper von der Formel $C^9H^5BrO^2$ über, den Verff. als Brommethenylphtalyl oder Brommethylenphenylendiketon bezeichnen, da sie demselben die Formel $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CHBr$ beilegen. Der Körper bildet aus Alkohol krystallisirt lange, breite, biegsame Nadeln von schwach gelblicher Farbe; Schmp. 132—133° (uncorr.); in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich. Versuche, das Körper zu entfernen und so zum Methylenphtalyl zu gelangen, schlugen fehl. Neben diesem Körper entstand aus Acetophenoncarbonsäure und Brom noch ein flüssiger Körper, der beim Kochen mit Wasser stechend riechende Dämpfe ausstösst, sich im Uebrigen aber in Wasser löst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten gelbliche Nadeln; Schmp. 145—146°; sublimirbar schon bei 100°, schneller jedoch unter partieller Zersetzung bei höherer Temperatur in langen, breiten, verästelten Krystallen. Die Formel ist $C^9H^6O^3$ und der Körper ist demnach wahrscheinlich $C^6H^4\langle{}^{CO-CH^2}_{CO-O}\rangle$. Digerirt man Brommethylenphtalyl mit Brom, so entsteht ein Bromid $C^9H^5BrO^2Br^2$, welches sich aus Alkohol in glasglänzenden, farblosen, rhomboëderartigen Krystallen ausscheidet, die in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind und bei 117,5—118,5° schmelzen.

Phtalylpropionsäure, $C^6H^4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^2H^3-COOH$, haben Verff. aus Phtalsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium, analog der Phtalylessigsäure dargestellt. Die Bildung erfolgt rasch. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen, platten, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln, die bei 245—248° schmelzen. Das Silbersalz der Phtalylpropionsäure bildet einen feinpulverigen Niederschlag. Die heisse Lösung der Phtalylpropionsäure in Ammoniak scheidet auf Säurezusatz ein Phtalylpropionamid, $C^{11}H^7O^3NH^2$, in feinen, irisirenden, bei 193—195° schmelzenden Blättchen aus. Wird Phtalylpropionsäure mit Kalilauge gekocht, so entsteht eine Propiophenoncarbon-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 453.

säure $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ CO_C^2H^5\end{matrix}\right.$, nach der Gleichung:



$$C^{11}H^8O^4 + H^2O = CO^2 + C^{10}H^{10}O^3.$$

Dieselbe wird aus der alkalischen Reactionsmasse durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der sie beim Verdunsten als bald erstarrendes Oel zurücklässt; aus Alkohol krystallisirt sie in feinen, farblosen, bei 91—92° schmelzenden Nadeln. Silbersalz, $C^{10}H^9AgO^3$, ziemlich wasserlösliche lange, feine Nadeln. Fünfstündiges Erhitzen mit 10 Theilen Jodwasserstoff (Sdp. 127°) und 1 Th. rothem Phosphor auf 200° führt die Säure in o-Propylbenzoësäure, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C^3H^7\\ COOH\end{matrix}\right.$, über, welche aus Alkohol in feinen Blättchen und Schuppen, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 58° schmelzen, krystallisirt.

Auf Betrachtungen über die Constitution der Phtalylpropïonsäure, sowie auf eine Besprechung der von Baeyer und Tönnies[1]) beobachteten Bildung von Furfurbutylen sei verwiesen.

Die Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure wurde gleichfalls untersucht. Es zeigte sich, dass unter starker CO^2-entwicklung Reaction eintritt und dass das Natriumacetat anscheinend überflüssig ist; jedoch verlief ohne dieses die Reaction langsam und traten mehr harzige Nebenproducte auf. Die Reactionsmasse wurde mehrmals mit heissem Wasser und zuletzt mit einer sehr verdünnten heissen Ammoniaklösung extrahirt. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst mit Thierkohle gekocht und liefert eine schöne Krystallisation. Die Verbindung ist Benzylidenphtalyl oder Benzylidenphenylendiketon, $C^{15}H^{10}O^2$ oder $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle CH_C^6H^5$. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in langen, ziemlich dicken Prismen, farb- und geruchlos; Schmp. 98—99°; Erstarrungsp. 75°; in heissem Wasser nicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sehr leicht löslich. Verdünntes Ammoniak löst ihn nicht, conc. erst bei längerem Erhitzen; Kalilauge löst schneller. (Versuche, das Keton aus Phtalsäureanhydrid und Toluol herzustellen schlugen fehl.) Aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure die o-Desoxybenzoïncarbonsäure, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO_CH^2_C^6H^5\\ COOH\end{matrix}\right.$. Diese Säure scheidet sich aus heisser, wässeriger Lösung beim Erkalten in langen, stark glänzenden Prismen ab, welche an den Enden zugespitzt sind und 1 Mol. H^2O enthalten, welches schon bei 50° entweicht; in Alkohol ist sie sehr leicht

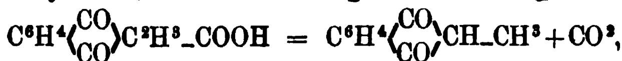
---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 217.

löslich; Schmp. 74—75°. Aus der amoniakalischen Lösung scheidet sich beim längeren Erhitzen im Wasserbade eine unlösliche harzige Masse ab, aus welcher leicht eine krystallinsche, stickstoffhaltige Verbindung gewonnen wird, welche mit conc. Kalilauge erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden (siehe unten). Eine neutrale Lösung des Ammoniaksalzes gibt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag des Silbersalzes $C^{15}H^{13}AgO^{4}$. Die von Krystallwasser befreite Desoxybenzoïncarbonsäure ist eine halbflüssige Masse, welche erst nach langer Zeit fest wird. Erhitzt man Desoxybenzoïncarbonsäure mit Jodwasserstoff und P, so entsteht o-Dibenzylcarbonsäure, $C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{2}-CH^{2}-C^{6}H^{5}}_{COOH}$, welche aus verdünntem, Alkohol in mässig grossen, schiffförmigen Tafeln krystallisirt; in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich. Sie ist isomer mit der von Wurtz [1]) aus Benzylchlorid und Chlorkohlensäure erhaltenen Verbindung. Die Substanz ist eine schwache Säure. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes lassen sich das Blei-, Kupfer- und Silbersalz als amorphe Niederschläge fällen. Bei vorsichtigem Erhitzen des Silbersalzes entsteht anscheinend Dibenzyl.

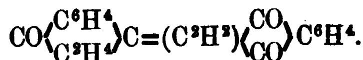
Löst man o-Desoxybenzoïncarbonsäure in Natronlauge und gibt Natriumamalgam zu, so entsteht das lactidartige Anhydrid der o-Toluylenhydratcarbonsäure, $C^{6}H^{4}<{}^{CH-CH^{2}-C^{6}H^{5}}_{CO}>O$, welches aus Aether in farblosen, langen, bei 56—57° schmelzenden Nadeln krystallisirt, leicht in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich; heisse Alkalien lösen auf, aus der Lösung fällen Säuren die ursprüngliche Substanz.

In einer zweiten Mittheilung berichten S. Gabriel und A. Michael [2]) zunächst über die Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Phtalylpropionsäure. Dabei erhielten sie eine aus Alkohol in farblosen, atlasglänzenden, bei 235—237° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper $C^{20}H^{14}O^{3}$, unlöslich in Säuren und Alkalien; schmelzendes Kali scheint daraus eine Säure zu bilden. Die Bildung dieses Körpers erklären Verff. aus der vorgängigen Entstehung von Phtalyläthyliden, das sich nach folgender Gleichung bilden könnte:



$$C^{6}H^{4}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^{2}H^{3}-COOH = C^{6}H^{4}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH-CH^{3}+CO^{2},$$

und von welchen dann zwei Molecüle unter Austritt von 1 Mol. $H^{2}O$ sich vereinigen könnten zu

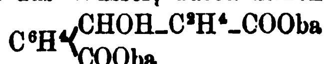


$$CO\langle{}^{C^{6}H^{4}}_{C^{2}H^{4}}\rangle C{=}(C^{2}H^{2})\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C^{6}H^{4}.$$

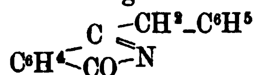
1) Compt. rend. 70, 350. 2) Berl. Ber. 11, 1679.

Digitized by Google

Lässt man eine alkalische Lösung von Phtalylpropionsäure mit Natriumamalgam in Berührung, so entsteht eine aus schwachem Alkohol in farblosen, glasglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 135° erweicht und bei 140° schmilzt. Sie hat die Formel $C^{11}H^{10}O^{4}$ und Verff. betrachten sie als ein inneres Anhydrid der Benzhydrylpropioncarbonsäure,

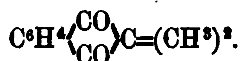


Diese Verbindung löst sich in Ammoniak, aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein körnig krystallinisches Silbersalz; sie treibt CO^{2} aus $BaCO^{3}$ aus und es bildet sich ein Bariumsalz. Kocht man die Verbindung mit Barytwasser, so entsteht jedoch ein anderes Bariumsalz, welches aus Wasser, durch Alkohol gefällt, der Formel



entspricht.

Kocht man die o-Desoxybenzoïncarbonsäure mit Ammoniak, so entsteht, wie oben erwähnt, eine stickstoffhaltige Verbindung. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen; Schmp. 182—183° und ist $C^{15}H^{11}NO$. Verff. geben ihr die Formel



und bezeichnen sie als das glycolimidartige Anhydrid der Imidodesoxybenzoïncarbonsäure.

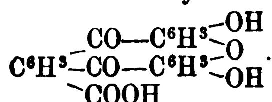
Aus einem Gemisch von Phtalsäureanhydrid, Isobuttersäure und Natriumacetat erhielten Verff. einen aus verdünntem Eisessig in langen, hellgelben Nadeln, Schmp. 96°, krystallisirenden, in Wasser fast unlöslichen Körper, $C^{11}H^{10}O^{2}$, welche Formel Verff. auflösen zu:

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C{=}(CH^3)^2.$$

Fluoresceïncarbonsäure. (Josef Schreder)[1]. Das Anhydrid der Trimellithsäure wurde im Paraffinbade und im Wasserstoffstrome mit der berechneten Menge Resorcin durch 2 bis 3 Stunden auf 300° erhitzt. Das Produkt der Reaction stellte eine trockene, rothbraune Masse von muscheligem Bruche dar. Um sie von etwa noch vorhandenem Anhydrid oder Resorcin zu befreien, wurde die fein gepulverte Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann zur weiteren Reinigung in Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, aufgenommen und nun zunächst durch partielle Fällung mit Wasser eine geringe Menge eines theerartigen Nebenproduktes entfernt. Die von diesem durch Abgiessen getrennte Flüssigkeit wurde auf dem

1) Wien. Ber. 77, II, 224; Berl. Ber. 11, 1340.

Wasserbade von dem grössten Theile des Alkohols befreit und nun mit Wasser das neue Produkt vollständig ausgefällt. — Getrocknet stellt dasselbe ein licht ockergelbes amorphes Pulver dar. Nach der Analyse ist diese Substanz ein carboxylirtes Fluoresceïn



Der neue Körper ist in siedendem Wasser und Eisessig sehr schwer, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bariumsalz, $C^{21}H^{9}ba^{3}O^{7}$. Durch längeres Kochen der Fluoresceïncarbonsäure mit überschüssigem kohlensaurem Barium wurde eine blutrothe Flüssigkeit erhalten, die auch bei starkem Einengen nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Zum Behufe der Reinigung wurde die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol gefällt und das Bariumsalz in Form eines schön orangerothen amorphen Pulvers erhalten. Calciumsalz, $C^{21}H^{9}ca^{3}O^{7}$. Beide Salze sind im Wasser ungemein löslich und werden durch Eindampfung der Lösung als kantharidengrün schillernde amorphe Massen erhalten. Auch das Fluoresceïn zerlegt aber die kohlensauren Salze des Calciums und Bariums und liefert Verbindungen, in welchen beide Hydroxylwasserstoffe durch Metall ersetzt sind. **Bariumsalz des Fluoresceïns**, $C^{20}H^{10}BaO^{5} + 9H^{2}O$. Wie die Bariumverbindung der Fluoresceïncarbonsäure dargestellt, wurde es nach dem Fällen mit Alkohol als carmoisinrothes Pulver erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in schönen drusenförmig vereinigten blätterigen Krystallen erhalten wurde. Calciumsalz des Fluoresceïns, $C^{20}H^{10}CaO^{5}+4H^{2}O$. Fluoresceïn, durch längere Zeit mit fein geschlämmtem kohlensaurem Calcium gekocht, löst sich mit rother Farbe. Die Lösung vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und am Wasserbade eingeengt, schied das Calciumsalz des Fluoresceïns in Form feiner Nädelchen aus, die sich an den Wandungen des Concentrationsgefässes anlegten. Dieselben sind, einmal herausgefallen, ziemlich schwer löslich. Die Krystalle sind von rothbrauner Farbe mit grünem Reflex. Acetylderivat der Fluoresceïncarbonsäure. Diese wurde mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid durch 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, das Reactionsprodukt mit Alkohol versetzt und durch etwa 12 Stunden sich selbst überlassen. Dabei hatten sich an den Wänden der Schale braune, ölige Tropfen ausgeschieden, von welchen die Flüssigkeit abgegossen wurde. — Dieselbe wurde dann mit Wasser versetzt und das Acetylprodukt in Form von hellgelben Flocken herausgefällt. Es hat die Formel $C^{25}H^{16}O^{9}$. Dibromfluoresceïncarbonsäure, $C^{21}H^{10}Br^{2}O^{7}$. In der 5-fachen Menge Eisessig vertheilte Fluoresceïncarbonsäure wurde mit

Digitized by Google

der berechneten Menge Brom versetzt. Ohne Temperaturerhöhung löst sich dieselbe augenblicklich zu einer braunrothen Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle, auf der Bunsen'schen Wasserpumpe von der Mutterlauge getrennt, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt und in Form schöner, ziegelrother Nadeln erhalten, die sich in Alkalien mit gelben Farben lösen. Tetrabromfluoresceïncarbonsäure, $C^{21}H^{8}Br^{4}O^{7}$. Die Darstellung derselben ist analog der des Dibromproduktes, nur dass die doppelte Menge von Brom in Anwendung kam. Es wurde so eine dunkelrothbraune Flüssigkeit erhalten, die selbst nach dem Einengen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Das Bromprodukt wurde nun mit Wasser herausgefällt; abfiltrirt, ausgewaschen und abermals in Eisessig, in dem es sehr leicht löslich ist, aufgenommen. Nochmals mit Wasser gefällt, ausgewaschen und getrocknet, stellt dasselbe ein dunkelorangerothes amorphes Pulver dar, das mit Alkalien Farbenerscheinungen zeigt, die von jenen des Eosins nicht zu unterscheiden sind. Kaliumsalz, $C^{21}H^{5}Br^{4}K^{3}O^{7}$. Ueberschüssige Tetrabromfluoresceïncarbonsäure wurde mit Kalilauge behandelt, eingeengt und die concentrirte Lösung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt, wobei das Kaliumsalz in Form von kantharidenartig glänzenden Nädelchen erhalten wurde. Es ist im Aeussern dem Eosinkalium zum Verwechseln ähnlich und färbt wie dieses die Zeuge ächt. Reduction der Fluoresceïncarbonsäure mit Natriumamalgam. Nach etwa einstündigem Kochen am Rückflusskühler entfärbt sich die dunkelblutrothe Flüssigkeit vollständig. Mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Aether ausgeschüttelt, erhielt Verf. eine lichtgelb gefärbte, firnissartig erstarrende Masse, die in Alkohol leicht löslich ist, und, mit Alkalien zusammengebracht, sich sogleich oxydirte und die ursprüngliche Substanz regenerirte. Dieselbe Oxydation findet auch schon zum Theile beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade statt.

Anilinfarben. Azofarbstoffe.

Spectroscopische Untersuchungen einiger Anilinfarbstoffe (H. W. Vogel)[1].

Nach Schmitt[2]) wird die tiefviolette Färbung, welche auftritt, sobald **Anilin mit Chlorkalklösung** zusammen kommt, durch die Bildung von Azobenzol bedingt. Gibt man trockenen Chlorkalk zu einer Lösung von Anilin in Chloroform, so erhitzt sich die Masse,

1) Berl. Ber. 11, 1371. 2) Arch. Pharm. [3], 12, 457.

Digitized by Google

es destillirt das Chloroform ab und aus dem Rückstand lässt sich durch Destillation mit Wasserdämpfen Azobenzol gewinnen.

Um **Fuchsin** im Wein nachzuweisen, kann man das Verhalten der Fuchsinlösungen gegen Chlorwasser oder Bromdampf anwenden, welche eine solche Lösung dunkelbraun oder violett färben, während sie andere Farbstoffe zerstören. (Flückiger)[1]).

Rosanilin soll bei der trockenen Destillation neben Anilin, Toluidin und Diphenylamin (nach A. W. Hofmann) auch eine secundäre Aminbase geben. Tetramethylrosanilin liefert, neben andern, hoch siedenden Produkten, Anilin, Toluidin und die mono- und dimethylirten Basen. Hofmann's Methylviolett gab viel Anilin, Toluidin, ziemlich viel secundäre und sehr wenig tertiäre Base. (Noelting und Boas Boasson)[2]).

H. Brunner und R. Brandenburg[3]) zeigen, dass das, was sie früher für **Methylviolett**[4]) ausgaben (entstanden aus Dimethylanilin und Brom) eine bromhaltige Base sei, nach der Formel $C^{20}H^{14}Br(CH^3)^4N^3$ zusammengesetzt. Gleichzeitig geben sie an, dass bei dieser Reaction als Nebenprodukt Naphtalin entstehe, ebenso, dass Naphtalin auch beim Erhitzen von Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff entstehe. Verff. bringen diese Reactionen mit den von Hofmann beobachteten Umwandlungen tertiärer aromatischer Basen in primäre in Beziehung. Ferner wird mitgetheilt, dass Bromdimethylanilin für sich erhitzt einen schönen blauvioletten und einen rothen Farbstoff gibt.

Blauviolett aus p-Phenylendiamin (Lauth)[5]).

Anilinblau[6]).

Ueber die **Farbstoffe,** welche bei Einwirkung von Diazosulfosäuren auf Phenole[7]) entstehen, liegt eine Mittheilung von P. Griess[8]) vor. Solche Verbindungen kommen seit einigen Jahren unter den Namen Poirrier'sches Orange Nr. I und II, Chrysoin, Tropaeolin, Aechtroth, Roccellin etc. in den Handel.

p-Azosulfoxylbenzol-phenol, $C^6H^4(SO^3H)\overset{4}{}\overset{1}{N}=\overset{1}{N}C^6H^4(\overset{4}{OH})$, aus p-Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) und Phenol (in alkalischer Lösung), gelbrothe Prismen mit violettem Flächenschimmer. Bildet saure und neutrale Salze. Saures Kaliumsalz, $C^{12}H^9N^2SO^4K$,

---

1) Z. anal. Ch. **17**, 108.
2) Monit. scient. [3] 8, 429 (daselbst auch eine Untersuchung derselben Verff. über methylirtes p-Toluidin).
3) Berl. Ber. **11**, 697.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 474.
5) Dingl. pol. J. **230**, 436.
6) Dingl. pol. J. **230**, 162, 241, 342.
7) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 484.
8) Berl. Ber. **11**, 2191.

Digitized by Google

hellgelbe, rhombische Blättchen, fällt aus, wenn man die alkalische Reactionsmasse mit Essigsäure versetzt, und entsteht auch bei Einwirkung der freien Säure in conc. wässeriger Lösung auf Chlorkalium. Saures Bariumsalz, $(C^{12}H^{9}N^{2}SO^{4})^{2}Ba+5H^{2}O$, rothgelbe, mikroskopische Täfelchen. Neutrales Bariumsalz, $C^{12}H^{8}N^{2}SO^{4}Ba$, orangefarbiger Niederschlag, aus stark ammoniakalischer Lösung der Säure und Chlorbarium. Die Säure ist identisch mit Tschirvinsky's[1]) Oxyazobenzolsulfosäure und gibt bei Reduction durch Zinn und Salzsäure Sulfanilsäure und p-Amidophenol.

m-Azosulfoxylbenzol-phenol, $C^{6}H^{4}(\overset{3}{SO^{3}H})\overset{1}{N}=\overset{1}{N}C^{6}H^{4}(\overset{4}{OH})$, aus m-Diazobenzolsulfosäure und Phenol, schmale, fünfseitige, violettschimmernde Blättchen. Saures Kaliumsalz, $C^{12}H^{9}N^{2}SO^{4}K$, lange Nadeln. Die freie Säure gibt mit Zinn und Salzsäure m-Amidobenzolsulfosäure und p-Amidophenol.

Azobenzolsulfoxyl-phenol, $C^{6}H^{5}N=\overset{1}{N}C^{6}H^{3}(\overset{3}{SO^{3}H})(\overset{4}{OH})$, aus Diazobenzolnitrat und o-Phenolsulfosäure, rhombische, gelbroth glänzende Blättchen, oder rhombische, kirschrothe Tafeln. Saures Kaliumsalz, $C^{12}H^{9}N^{2}SO^{4}K$, meist vierseitige, zarte, starkglänzende Blättchen. Gibt mit Sn und HCl Anilin und Amidophenolsulfosäure (identisch mit der von Post[2]) aus p-Amidophenol und Schwefelsäure erhaltenen.

p-Sulfoxylbenzol-o-nitrophenol, $C^{6}H^{4}(\overset{4}{SO^{3}H})\overset{1}{N}=NC^{6}H^{3}(\overset{1}{NO^{2}})(\overset{2}{OH})$[3]), aus p-Diazobenzolsulfosäure und o-Nitrophenol, gelbe Nadeln oder rhombische, gelbe Blättchen.

p-Sulfoxylbenzol-resorcin, $C^{6}H^{4}(\overset{4}{SO^{3}H})\overset{1}{N}=NC^{6}H^{3}(OH)^{2}$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, spitze, rhombische, oft nadelförmig verlängerte Blättchen. Saures Kaliumsalz, $C^{12}H^{9}N^{2}SO^{5}K$, rothgelbe, rhombische oder sechsseitige Blättchen. Saures Bariumsalz, $(C^{12}H^{9}N^{2}SO^{5})^{2}Ba+4^{1}/_{2}H^{2}O$. Entsteht auch nach O. N. Witt[4]) bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Resorcindiazobenzol von Baeyer und Jäger[5]) (Dioxyazobenzol) und kommt unter dem Namen Tropaeolin R in den Handel. Gibt mit Sn und HCl Sulfanilsäure und Amidoresorcin.

---

1) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 221.
2) Berl. Ber. 7, 164.
3) Bezügl. der Formel dieser Verbindung vergl. man die Abh., woselbst sie $C^{6}H^{4}(\overset{4}{SO^{3}H})\overset{1}{N}=NC^{6}H^{4}(\overset{2}{NO^{2}})(\overset{4}{OH})$ geschrieben ist.
4) Privatmittheilung an P. Griess.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 239.

Digitized by Google

m-Sulfoxylbenzol-resorcin, $C^6H^4(\overset{3}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^6H^3(OH)^2$, feine, gelbrothe Nadeln. Saures Kaliumsalz. Nadeln. Gibt mit Sn und HCl m-Amidobenzolsulfosäure und Amidoresorcin.

p-Sulfoxylbenzol-orcin, $C^6H^4(\overset{4}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^7H^5(OH)^2$, kleine, gelbrothe Nadeln. Saures Kaliumsalz, $C^{13}H^{11}N^2SO^5K + 2H^2O$.

p-Sulfoxylbenzol-salicylsäure, $C^6H^4(\overset{4}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^6H^3(\overset{3}{OH})(\overset{1}{COOH})$, schöne, goldgelbe Nadeln. Saures Bariumsalz, $(C^{13}H^9N^2SO^6)^2Ba$, starkglänzende, unregelmässig sechsseitige Blättchen.

Azosulfoxylxylol-resorcin, $C^8H^8(SO^3H)N=NC^6H^3(OH)^2$, feine, gelbrothe Nadeln.

m-Sulfoxylbenzol-α-naphtol, $C^6H^4(\overset{3}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^{10}H^6(\overset{\alpha}{OH})$, kleine, schwarzgrüne Blättchen, auf einem Uhrglas verrieben, im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden violett.

m-Sulfoxylbenzol-β-naphtol, $C^6H^4(\overset{3}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^{10}H^6(\overset{\beta}{OH})$, feine Nadeln, auf einem Uhrglas verrieben wie das vorhergehende, im durchfallende Lichte aber roth. Saures Bariumsalz, $(C^{16}H^{11}N^2SO^4)^2Ba + 5H^2O$, gelbrothe, goldglänzende Schuppen.

Azobenzol-α-sulfoxylnaphtol, $C^6H^5N=NC^{10}H^5(SO^3H)(\overset{\beta}{OH})$, aus Diazobenzolnitrat und β-Naphtolsulfosäure, rothbraune Nädelchen, mit goldgrünem Flächenschimmer. Saures Bariumsalz, $(C^{16}H^{11}N^2SO^4)^2Ba$, gelbe rothe Warzen.

Im Handel kommen ausserdem noch zwei von Poirrier dargestellte Naphtolfarbstoffe vor:

Orange Nr. I, $C^6H^4(\overset{4}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^{10}H^6(\overset{\alpha}{OH})$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und α-Naphtol.

Orange Nr. II, $C^6H^4(\overset{4}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^{10}H^6(\overset{\beta}{OH})$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und β-Naphtol. Das von A. W. Hofmann [1]) untersuchte Handelsproduct hält P. Griess für identisch mit dem Poirrier'schen Orange Nr. II.

An diese Verbindungen reiht sich die von A. W. Hofmann [2]) dargestellte Diazobenzol-α-naphtolsulfosäure an.

Von P. Gr. wurden ferner dargestellt:

p-Sulfoxylbenzol-β-naphtolsulfosäur , $C^6H^4(\overset{4}{SO^3H})\overset{1}{N}=NC^{10}H^5(SO^3H)(\overset{\beta}{OH})$, aus p-Diazobenzolsulfosäure und β-Naph-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 484. 2) Ibid.

Digitized by Google

tol[1]), gelbrothe, krystallinische Masse. Saures Bariumsalz, $C^{16}H^{10}N^2O^7Ba + 7\frac{1}{2}H^2O$, tief orangerothe, mikroskopische Nadeln.

Azonaphtalinsulfoxyl-β-naphtol, $C^{10}H^6(SO^3H)N$ $=NC^{10}H^6(\overset{\beta}{O}H)$, von Caro aus Diazonaphtionsäure (Clève's[2])) und β-Naphtol dargestellt, kommt aus der Bad. Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen Aechtroth in den Handel. Rothbraune Nädelchen, geben beim Zerreiben ein blutrothes Pulver. Saures Bariumsalz, $(C^{20}H^{13}N^2SO^4)^2Ba$, braunrothe, mikroskopische Nädelchen.

Azosulfobenzoë-α-oxynaphtoësäure, $C^6H^3(SO^3H)(COOH)N$ $=NC^{10}H^5(OH)(\overset{\alpha}{C}OOH)$, aus Diazosulfobenzoësäure (aus der von P. Gr. beschriebenen, schwer löslichen Amidosulfobenzoësäure[3]) und α-Oxynaphtoësäure[4]), braune mikroskopische Nadeln oder Blättchen, mit bronzefarbigem Flächenschimmer.

Azodibromsulfoxylbenzol-dioxynaphtalin, $C^6H^2Br^2(SO^3H)N$ $=NC^{10}H^5(OH)^2$, aus Diazodibrombenzolsulfosäure[5]) und Dioxynaphtalin; violettbraune, mikroskopische Nädelchen.

S. Grawitz[6]) empfiehlt Kaliumbichromat statt der theuren Vanadinsalze zur Darstellung von **Anilinschwarz** aus Anilinsalzen und Chloraten. G. Witz[7]) verwirft den Vorschlag und behauptet die Chromsäure könne zu diesem Zwecke nicht als Ersatz der Vanadinsalze dienen.

Untersuchungen von R. Nietzki[8]) über das Anilinschwarz haben es in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, dass dieser Körper zur Klasse der **Azofarbstoffe** gehört. Zunächst bespricht R. N. die verschiedenen für das Anilinschwarz aufgestellten Formeln. Sowohl die von ihm selbst früher[9]) aufgestellte Formel der freien Base als auch die von Goppelsroeder und die von R. Keyser angenommenen Formeln weisen auf C^6H^5N zurück, als deren Multipla sie erscheinen. Nur im Gehalt des Chlorhydrats an HCl weichen die einzelnen Angaben über die Zusammensetzung des Anilinschwarz ab. R. N. zeigt nun, dass dieses Chlorhydrat beim Behandeln mit Wasser leicht Salzsäure verliert und es desshalb schwierig ist, eine reine, analysirbare Verbindung herzustellen. Er beschreibt nun ein Verfahren, nach welchem er zu einem Chlorhydrat $C^{30}H^{25}N^5(HCl)^2$ gelangt ist. Daraufhin ist er geneigt, $C^{30}H^{25}N^5$ als die Formel der Base des Anilinschwarz anzunehmen, welche auch mit einigen, so-

1) Soll wohl heisse[illegible]-Naphtolsulfosäure.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 331.
3) J. pr. Ch. **5**, 245.
4) Eller, Ann. Ch. Ph. **152**, 275.
5) R. Schmitt, Ann. Ch. Ph. **120**, 156.
6) Compt. rend. **87**, 844; Bull. soc. chim. **29**, 502.
7) Compt. rend. **87**, 1087.
8) Berl. Ber. **11**, 1093.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 247.

Digitized by Google

gleich zu beschreibenden Zersetzungen des Anilinschwarz übereinstimmt. Der Platingehalt eines Platindoppelsalzes des Anilinschwarz betrug zwischen 19 und 22%. Jodäthyl verwandelt die schwarze Base in ein grünes Jodhydrat. Acetanhydrid erzeugt beim Kochen eine Verbindung $C_{30}H_{23}N_5(C_2H_3O)_2$, ein hellgraues Pulver. Die Reductionen der Base mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge, sowie mit Zinn und Salzsäure gaben keine sicheren Resultate. Es entstanden farblose oder grüne, unlösliche Körper, die leicht wieder in die schwarze Verbindung übergehen. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoff und Phosphor entstanden aber neben harzigen Massen (Kohlenwasserstoffen?) p-Phenylendiamin (Schmp. 140°) und eine neue Base, welche R. N. als Diamidodiphenylamin, $NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$, auffasst. Diese Base ist leicht vom p-Phenylendiamin zu trennen, weil sie ein schwer lösliches, in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Sulfat, $C_{12}H_{13}N_3 \cdot H_2SO_4$, bildet. Aus diesem abgeschieden und aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet das Diamidodiphenylamin farblose Blättchen, Schmp. 158° (uncorr.). Gibt mit Acetanhydrid eine Acetverbindung, $C_{12}H_{11}N_3(C_2H_3O)_2$, büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 239°, die mit Salzsäure verseift das Chlorhydrat, $C_{12}H_{13}N_3 2HCl$, als farblose, leicht lösliche Blättchen gab. Chloroplatinat, $C_{12}H_{13}N_3 2HCl + PtCl_4$, röthlichgraue Nadeln. Das Sulfat im Wasser suspendirt gab mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, deren Chloroplatinat goldgelbe, haarfeine Nadeln von der Formel $C_{12}H_7N_5 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ bildet. Das Sulfat der Diazoverbindung gab mit kochendem Alkohol Diphenylamin. — Wird die wässerige Lösung des Diamidodiphenylaminsulfats mit Eisenchlorid, CrO_3 etc. erwärmt, so bildet sich Chinon. Die Base ist demnach als eine p-Verbindung aufzufassen. Die schon früher erwähnte, aus Anilin und Anilinschwarz entstehende blaue Verbindung ist R. N. geneigt zu den Indulinen [1]) zu zählen. Ihre Zusammensetzung entspricht nach neuen Analysen der Formel $C_{36}H_{29}N_5$. Sie entsteht nach der Gleichung:



$$C_{30}H_{25}N_5 + C_6H_5NH_2 = C_{36}H_{29}N_5 + NH_3.$$

Versuche, o-Toluidin zu oxydiren, ergaben eine blauviolette Base, nC_7H_7N, deren Salze grün sind. p-Toluidin gab bei Oxydation Producte, welche zu dem Anilin- und dem o-Toluidinderivat in keiner Beziehung stehen. Schliesslich theilt R. N. mit, dass das sog. nicht nachgrünende Schwarz nach seiner Ansicht das Chromat der Schwarzbase sei.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 471.

Digitized by Google

Naphtalin.

Bildung von Naphtalin und damit zusammenhängende Fragen (F. Tieftrunk)[1].

Ueber **Chlorderivate des Naphtalins** macht E. Fischer[2]) eine Mittheilung, welche von A. Atterberg[3]) besprochen wird, worauf E. F.[4]) antwortet.

ϑ-Dichlornaphtalin erhielt P. T. Clève[5]) aus ϑ-Nitronaphtalinsulfosäure (siehe pag. 459) und PCl^5. Weisse, kleine Nadeln, sehr leicht in Alkohol löslich, Schmp. 61,5°.

η-Dichlornaphtalin[6]) liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 150° ein Gemisch von Monochlorphtalsäure und Nitromonochlorphtalsäure. Das Anhydrid dieser Chlorphtalsäure schmilzt bei 89°. Wird η-Dichlornaphtalin in Eisessig gelöst mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entsteht ein Nitro-η-dichlornaphtalin, gelbe, biegsame Nadeln, leicht in kochendem Alkohol löslich; Schmp. 119°. Bildet mit PCl^5 ein bei 65° schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Trichlornaphtalin. Bei Reduction der Nitroverbindung durch Zinn und Salzsäure erhält man Amido-η-dichlornaphtalin, Nadeln, an der Luft röthlich werdend, sehr wenig löslich in Wasser, von unangenehmem Geruch, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, Schmp. ca. 94°; Chlorhydrat, $C^{10}H^5(NH^2)Cl^2 \cdot HCl$, dünne, weisse Krystalle; zersetzt sich beim Kochen wie die andern Salze der Base in Säure und Base (P. T. Clève)[7]).

Ludwig Landshoff[8]) erhitzte in einer Retorte **Naphtylamin** auf 150—180° und leitete 4 Stunden lang einen Strom trockenen Chlormethyls durch. Der erkaltete Retorteninhalt wurde in Aether gelöst, (ungelöst blieb salzsaures Naphtylamin) und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; das unangegriffene Naphtylamin fiel als in Aether unlösliches Sulfat aus. Die filtrirte ätherische Lösung wurde verdunstet und destillirt. Das Destillat lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse quadratische Blättchen die constant bei 111° schmolzen und sich als reines Dinaphtylamin, $(C^{10}H^7)^2NH$, erwiesen. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, sehr schwer in verdünnten Säuren. Eisenchlorid erzeugt eine hellgrüne Fällung. Die Lösung der Base in Eisessig mit Kaliumnitrit behandelt liefert Ni-

1) Dingl. pol. J. **228**, 357, 459.
2) Berl. Ber. **11**, 735.
3) Berl. Ber. **11**, 1223.
4) Berl. Ber. **11**, 1411.
5) Bull. soc. chim. **29**, 415.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 325.
7) Bull. soc. chim. **29**, 499.
8) Berl. Ber. **11**, 638.

Digitized by Google

trosodinaphtylamin, $(C^{10}H^7)^2(NO)N$, welches in Wasser und Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich ist. Der oben erwähnte Schwefelsäureauszug schied auf Zusatz von Kali ein Oel ab, welches getrocknet der Destillation unterworfen, eine const. bei 293° siedende dunkelrothe Flüssigkeit lieferte, die sich als Monomethylnaphtylamin, $(C^{10}H^7)(CH^3)NH$, erwies. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, an der Luft wird es bald undurchsichtig. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelviolette Fällung. Das grüne Platinsalz $[(C^{10}H^7)(CH^3)NH \cdot HCl]^2PtCl^4 + 2H^2O$ ist eine der wenigen mit Krystallwasser krystallisirenden Platinverbindungen. Mit Essigsäureanhydrid erhält man leicht Acetylmonomethylnaphtylamin, $C^{10}H^7(CH^3)(C^2H^3O)N$, als weisse, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 90—91° schmelzende Prismen. Dimethylnaphtylamin, $C^{10}H^7(CH^3)^2N$ erhielt er durch Erhitzen von (1 Mol.) Naphtylamin mit (2 Mol.) Jodmethyl in geschlossenen Röhren bei 100°. Der ätherische Auszug des Reactionsproductes wird mit verd. H^2SO^4 geschüttelt, der Schwefelsäureauszug neutralisirt und mit Aether geschüttelt. Die fluorescirende ätherische Lösung verdampft und wiederholt destillirt, bis sie const. bei 267° siedete. Es war reines Dimethylnaphtylamin. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Nadeln von der Formel $PtCl^4 + 2[C^{10}H^7(CH^3)^2N \cdot HCl]$. Die Base ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel mit intensiv grüner Fluorescenz. Eisenchlorid erzeugt eine purpurrothe Farbe. Trimethylnaphtylammonjodid, $C^{10}H^7(CH^3)^3NJ$, erhielt Landshoff durch Erhitzen von gleichen Mol. Dimethylnaphtylamin und Jodmethyl in geschlossenen Röhren bei 100°. Es bildet schöne, grosse schwach gelblichgrün gefärbte platte Nadeln, welche sich leicht in heissem und kaltem Wasser mit grüner Farbe lösen. Mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht leicht das Chlorid und mit Platinchlorid das Platindoppelsalz, $[C^{10}H^7(CH^3)^3NCl]^2 + PtCl^4$. Feuchtes Silberoxyd bildet leicht das zerfliessliche Trimethylnaphtylammoniumoxydhydrat, $C^{10}H^7(CH^3)^3NOH$.

Chlornaphtylamin bildet sich nach P. Seidler[1]) wenn bereits reducirtes Nitronaphtalin mit der Reductionsmischung (Zinnchlorür und HCl) längere Zeit unter Luftzutritt in Berührung bleibt. Es schmilzt bei 98°, löst sich in Alkohol und Aether und krystallisirt in farb- und geruchlosen Nadeln. Kochender Eisessig führt es leicht in die Acetverbindung $C^{10}H^6Cl(NHC^2H^3O)$ über. Diese krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen bei 184° schmelzenden Nadeln. Zur Aufklärung der obigen Reaction liess P. S. Naphtylamin 4 Wochen lang mit Zinnchlorid an der Luft stehen und beobachtete auch hier die Bildung von Chlornaphtylamin.

1) Berl. Ber. **11**, 1201.

Digitized by Google

Raphael Meldola[1]) hat durch Einwirkung von Brom auf Acetnaphtalid neben andern Bromverbindungen ein **Dibromacetnaphtalid** erhalten; dasselbe krystallisirt aus Benzol in weissen, seideglänzenden, faserigen Nadeln; leicht löslich in Eisessig, Alkohol. Chloroform; Schmp. 225°, wobei theilweise Sublimation. Verf. betrachtet diese Verbindung als $(C^6H^4)C^4H \cdot NHC^2H^3O \cdot \overset{\alpha}{Br} \cdot \overset{\alpha\ \beta}{Br}$, und gründet diese Annahme auf theoretische Speculationen, worauf verwiesen sei.

Orthodiamine unterscheiden sich nach A. Ladenburg[2]) von ihren Isomeren dadurch, dass ihre Chlorhydrate mit Benzaldehyd auf 100° erwärmt, Salzsäure entwickeln, wie er dies an sieben Orthodiaminen gezeigt hat. Aus den von Darmstädter und Wichelhaus[3]) dargestellten beiden Dinitronaphtalinen (α-Schmp. 215°) (β-Schmp. 170°) stellte er durch Entzinnung der Zinndoppelsalze die beiden **Naphtalindiamin**-chlorhydrate dar und wies nach, dass das α-Diamin keine Orthoverbindung ist, weil sein Chlorhydrat mit Benzaldehyd erhitzt, keine Salzsäureentwickelung gibt, während das β-Diamin diese Reaction zeigt, also als **β-Naphtalindiamin** aufzufassen ist. Er vermuthet, dass das α-Diamin eine Paraverbindung ist, weil das α-Dinitronaphtalin neben dem β-Dinitronaphtalin (einer Orthoverbindung) entsteht.

A. G. Eckstrand[4]) gelang es durch Nitriren des Dinitronaphtols **Naphtopikrinsäure** zu erhalten. Er übergiesst Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem 4fachen Gewichte Salpeterschwefelsäure (zu gleichen Theilen) und erwärmt bis auf 50°. Der durch Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser entstandene gelbe Niederschlag besteht im Wesentlichen aus Naphtopikrinsäure (etwa 20%) und Dinitronaphtol. Letzteres wird durch Auskochen mit Eisessig entfernt, der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt, bis er const. bei 176° schmilzt. Die Säure ist in 364 Th. kaltem Eisessig löslich und krystallisirt in hellgelben flimmernden Blättchen.

Kaliumsalz, $C^{10}H^4 \langle {OK \atop (NO^2)^3} + H^2O$, bildet aus verdünnter Lösung rothe Blättchen, aus concentrirten, Nadeln, und löst sich in 394 Th. kalten Wassers. Natriumsalz, $C^{10}H^4 \langle {ONa \atop (NO^2)^3} + H^2O$, rothe Prismen, löslich in 35 Th. kalten Wassers. Das Ammonsalz bildet lange, orangefarbene Nadeln. Löslich in 633 Th. kalten Wassers. Bariumsalz, $\left[C^{10}H^4 \langle {O \atop (NO^2)^3}\right]_2 Ba + 2^1/_2H^2O$, gelbe Nadeln, beim Er-

1) Berl. Ber. **11**, 1905.
2) Berl. Ber. **11**, 1650, 1651.
3) Berl. Ber. **1**, 274.
4) Berl. Ber. **11**, 161.

hitzen roth, löslich in 1106 Th. kalten Wassers. Calciumsalz, $\left[C^{10}H^4\langle{}^{-O}_{(NO^2)^3}\right]_2 Ca + 3^1/_2 H^2O$, gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln, löslich in 265 Th. kalten Wassers. Das Bleisalz bildet einen hellgelben, das Silbersalz einen orangefarbenen Niederschlag. Erhitzt verpuffen alle Salze.

Zinn und Salzsäure bilden leicht das Zinndoppelsalz des Triamidonaphtols, $C^{10}H^4\langle{}^{OH}_{(NH^2)^3 \cdot HCl} + SnCl^2 + H^2O$, in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen. Aus diesem glaubt der Verfasser durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff das betreffende Chlorhydrat in seideglänzenden Nadeln erhalten zu haben. Das Schwefelsäuretriamidonaphtol stellten Diehl und Merz[1]) in gelben Schuppen dar. Dieselben beschreiben in einer Reihe verschiedener Versuche ein verbessertes Verfahren zur Darstellung der Naphtopikrinsäure. Sie fanden, dass ein Theil Dinitronaphtol in 10—15 Th. conc. H^2SO^4 zertheilt, mit $1^1/_3$—$1^1/_2$mal so viel rauch. HNO^3 als die Theorie verlangt, in der Kälte gemischt und 10—12 Tage lang fleissig umgeschüttelt, eine sehr reichliche Ausbeute (83—84 %) ergab. Sie weisen ferner auf die Verwendbarkeit der Naphtopikrinsäure als gelben Farbstoff hin. Zur Verwandlung des Trinitro- in Triamido- resp. Amidodiimidonaphtol vereinigten sie 1 Theil Trinitronaphtol mit 4 Th. gran. Zinn und 8 Theilen conc. Salzsäure. Reaction heftig. Die braune Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt und die filtrirte, nunmehr farblose Lösung mit Eisenchlorid bis zum schwachen Ueberschuss versetzt. Die blutrothe Lösung scheidet beim Erkalten dunkle, metallglänzende, schwere Schuppen ab, welche umkrystallisirt reines Salzsäureamidodiimidonaphtol, $C^{10}H^4 \begin{smallmatrix} -OH \\ -NH^2 \cdot HCl \\ = N^2H^2 \end{smallmatrix}$, lieferten. Es ist in Wasser und Weingeist wenig mit blutrother Farbe löslich. Das Platindoppelsalz und das Chromat sind braune, flockige, in Wasser wenig lösliche Niederschläge. Ammoniak und Kali bilden leicht die freie Base das Amidodiimidonaphtol, eine aus heissem Alkohol in braunen Nädelchen krystallisirende Verbindung. Concentrirte Lösungen sind braun, verdünnte hellgelb oder gelbroth gefärbt.

Naphtalinsäure erhielten Diehl und Merz[1]) durch Erhitzen von Diamidonaphtol mit kohlensaurem Alkali, (Schmelzp. der sublimirten Säure 119°) ferner aus Diamidonaphtol mit Kaliumchromat und Schwefelsäure das Chromat des Diimidonaphtols,

1) Berl. Ber. 11, 1665. 2) Berl. Ber. 11, 1314.

Digitized by Google

$C^{10}H^5\langle{}^{OH}_{N^2H^2}H^2CrO^4$, statt der erwarteten Naphtalinsäure. Es ist in 767 Th. Wasser von $12^1/_2{}^0$ löslich und gibt mit kochender Sodalösung Ammoniak und Naphtalinsäure. Nitronaphtalinsäure erhielten dieselben [1]), indem sie 1 Th. Naphtalinsäure in 10 Theilen conc. Schwefelsäure lösten und unter Abkühlung langsam die berechnete Menge rauch. Salpetersäure zusetzten. Die erkaltete Flüssigkeit schied orangefarbene Körner aus. Die Lösung in Schnee gegossen, orangefarbene Flocken. Beide aus Alkohol (Chloroform) umkrystallisirt, lieferten gelbe Blättchen, deren Zusammensetzung $C^{10}H^4\begin{matrix}=O^2\\-OH\\-NO^2\end{matrix}$ festgestellt wurde. (Ausbeute 85%.) Sie ist in den meisten Lösungsmitteln mit goldgelber Farbe löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Längere Zeit auf 140° erhitzt, zersetzt sie sich unter Bildung von Blausäure Die wässerige Lösung liefert erhitzt Blausäure und Phtalsäure. Kaliumsalz, $C^{10}H^4(NO^2)O^3K+H^2O$, bildet lange, goldgelbe büschlig gestellte Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. Bariumsalz, $(C^{10}H^4NO^2O^3)^2Ba$, bildet orangerothe, in kaltem Wasser schwerlösliche Schuppen. Bleisalze, je nach Umständen in 2 Modificationen: a) $[C^{10}H^4(NO^2)O^3]^2Pb+H^2O$, bildet rothe, kurze, harte Prismen. Lösung röthlich. Aus der Mutterlauge dieses Salzes krystallisirt bei niederer Temperatur b) $(C^{10}H^4(NO^2)O^3)^2Pb + 4^1/_2H^2O$, bildet feine goldgelbe Nadeln, in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe löslich. Beide besitzen grosse Adhäsion am Bleicarbonat. Silbersalz, $C^{10}H^4(NO^2)O^3Ag$ bildet dunkelgelbe in heissem Wasser leichtlösliche Spiesse. Das mässig lösliche Cuprisalz bildet gelbe Nadeln mit metallisch grünem Reflex. 1 Th. Nitronaphtalinsäure $1^1/_2$ Theil Zinn und 3 Theile conc. Salzsäure liefern unter heftiger Reaction eine braune Lösung, welche mit Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Soda übersättigt auf Zusatz von Essigsäure braune Flocken ausscheidet. Diese rasch filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt liefert braune, lange Nadeln, welche durch Analyse als Amidonaphtalinsäure [2]) $C^{10}H^4\begin{matrix}-OH\\=O^2\\-NH^2\end{matrix}$ erkannt wurden. Sie ist in Wasser unlöslich in heissem Alkohol und Eisessig leichter, an der Luft leicht oxydabel und unter Zersetzung sublimirbar. Bariumsalz, $[C^{10}H^4(NH^2)O^3]^2Ba$, dunkelviolettblauer voluminöser Niederschlag, der sich in heissem Wasser mit blauer Farbe löst. Silbersalz, $C^{10}H^4(NH^2)O^3Ag$, dunkelgraue Fällung, welche trocken starken Metallglanz zeigt. Bleisalze werden dunkelblau, Cuprisalze dunkel

1) Berl. Ber. **11**, 1317.

2) Berl. Ber. **11**, 1319.

Digitized by Google

grünblau gefällt. Säuren gegenüber ist die Amidosäure eine schwache Base. Zinn und Salzsäure bilden eine farblose Lösung, wahrscheinlich Amidotrioxynaphtalin $C^{10}H^4{(OH)^3 \atop NH^2}$. Verdünnte Salpetersäure bildet Phtalsäure. Dioxynaphtochinon $C^{10}H^4(OH)^2O^2$ bildet sich fast glatt aus Amidonaphtalinsäure, wenn man sie mit verd. HCl 1—1½ Stunden auf 170—80° erhitzt. Der krystallisirte Röhreninhalt wurde mit Salzsäure gewaschen aus Alkohol umkrystallisirt und lieferte rothbraune Nadeln von reinem Dioxynaphtochinon. Es krystallisirt aus Eisessig in rothen Schuppen, mit lebhaftem Metallglanz. In heissem Wasser ist es reichlich, in kaltem Wasser, Aether und Benzol unlöslich. Neutrale Lösungen sind roth, alkalische dunkelviolettblau gefärbt. Es sublimirt unter Verkohlung zu zinnoberrothen Nadeln. Verdünnte HNO^3 liefert reichlich Phtalsäure, demnach seine Constitution $(C^6H^4)C^4\overset{\alpha\alpha}{O^2}\cdot\overset{\beta\beta}{(OH)^2}$. Bariumsalz $C^{10}H^4O^4Ba$. Voluminöser schwarzvioletter Niederschlag. Bleisalz, $C^{10}H^4O^4Pb$, schwerer dunkelblauer Niederschlag. Silbersalz, $C^{10}H^4O^4Ag^2$, graublaue Fällung, trocken mit lebhaftem messingfarbenem Metallglanz. Thonerdesalze erzeugen eine braunviolette in der Hitze etwas lösliche, Ferrisalze eine tiefblaue, Cuprisalze eine dunkel purpurfarbene Fällung. Färbung waschächt. Diacetyldioxynaphtochinon, $C^{10}H^4(OC^2H^3O)^2O^2$, bildet sich leicht durch Erhitzen des Dioxychinons mit Essigsäureanhydrid. Kleine braune Schüppchen von kalter Natronlauge nicht verändert.

Dibromnaphtochinon, $C^{10}H^4Br^2O^2$, stellten Diehl und Merz[1]) dar, indem sie α-Naphtol mit der doppelten Jodmenge und vielem Brom erhitzten. Die Reactionsmasse aus Alkohol umkrystallisirt, stellte einen gelben, körnigen Niederschlag dar, der sich unter Verkohlung in feinen, gelben Nadeln sublimiren lässt, die bei 151,5° schmelzen. Die Analyse wies auf **Dibromnaphtochinon** hin. Es ist in Wasser fast unlöslich; Weingeist, Benzol, Aether, Eisessig lösen es nur spärlich. (1 Th. Chinon, 102 Th. Alkohol.) Siedender Alkohol und Eisessig lösen reichlich. Warme Natronlauge löst pulverisirtes Chinon auf und bildet Bromnaphtalinsäure, $C^{10}H^4{\overset{Br}{=O^2} \atop OH}$, welche aus heissem Alkohol in goldgelben Schuppen krystallisirt und in Wasser, Benzol und Aether sehr schwer löslich ist. Kaliumsalz, $C^{10}H^4O^3BrK+4H^2O$, bildet kleine aus dunkelrothen Nadeln bestehende Warzen; leicht löslich. Vom Ammonsalz gilt das gleiche. Bariumsalz, $(C^{10}H^4BrO^5)^2Ba$, wasserfrei;

1) Berl. Ber. 11, 1064.

Digitized by Google

feine, verfilzte Nadeln, löslich in 1464 Th. Wasser von 13°. Silbersalz, $C^{10}H^4BrO^3Ag$, kirschrother, flockiger, in der Hitze körniger Niederschlag. Thonerdesalze werden orangefarben, Ferrisalze braunroth, Bleisalze ziegelroth, Mercuriverbindungen orangefarben, Cupriverbindungen roth gefällt. Die Säure bildet mit verdünnter Salpetersäure viel Phtalsäure. Demnach hat sie die Constitution der Chlornaphtalinsäure und ist $(C^6H^4)C^4 \cdot O^2 \cdot Br \cdot OH$.

Derivate des β-Naphthachinons. J. Stenhouse und C. E. Groves [1]). Das Ausgangsprodukt wurde durch Oxydation des aus Nitroso-β-Naphtol erhaltenen Amido-Naphtols dargestellt [2]). Mit Salpetersäure erhitzt liefert β-Naphtochinon rothe Krystalle von Mononitro-β-Naphtochinon, $C^{10}H^5(NO^2)O^2$, unlöslich in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Aether, leichter in Benzol und siedendem Alkohol, sehr leicht in heisser Eisessigsäure. Schmp. 158°. Lässt man bei der Darstellung des β-Naphtochinons dasselbe längere Zeit mit der Oxydationsflüssigkeit in Berührung stehen, oder behandelt man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure bei 55°, so resultirt Dinaphthyldichinhydron als indigoschwarzes Pulver, in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther unlöslich, in Eisessig löslich, ebenfalls in Schwefelsäurehydrat mit tief grüner Farbe. Mit Salpetersäure gekocht, geht es in Dinaphthyldichinon, $C^{20}H^{10}O^4$, über; es bildet kleine, glänzende, orangerothe Prismen, welche sich in Wasser gar nicht, in anderen Lösungsmitteln fast nicht lösen. Durch Reduction resultirt aus dem Dichinon oder dem Dichinhydron Dinaphthyldichinol, $C^{20}H^{10}(OH)^4$. Farblose, bei 176—179° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Krystalle. Leicht löslich in conc. Essigsäure, wenig in Benzol CS^2 und Aether.

Neben **Nitro-β-naphtalinsulfosäure** [3]) entstehen, wie P. T. Clève [4]) gefunden hat, beim Nitriren von β-Naphtalinsulfosäure mindestens noch 2 isomere Nitrosulfosäuren, deren Trennung jedoch sehr mühsam ist. Indem er die Sulfochloride des Säuregemischs darstellte, diese mit siedendem CS^2 extrahirte und den Rückstand aus Eisessig umkrystallisirte, erhielt er ein bei 169° schmelzendes, in grossen, wohlausgebildeten Prismen krystallisirendes Chlorid, das er durch Erhitzen mit Wasser in die Säure verwandelte. Verf. nennt diese Säure ϑ-Nitronaphtalinsulfosäure. Sie ist sehr leicht löslich und bildet gelbe Krystalle. Kaliumsalz, leicht lösliche, gelbe Nadeln; Ammoniumsalz, leicht lösliche, gelbe Tafeln; Silbersalz, $C^{10}H^6(NO^2)SO^3Ag$, schöne gelbe Nadeln, in heissem

1) Ch. Soc. J. 1878, I, 415; Ann. Ch. **194**, 202.
2) Ch. Soc. J. 1877, II, 47.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 330.
4) Bull. soc. chim. **29**, 414.

Digitized by Google

Wasser etwas löslich; Bariumsalz, $[C^{10}H^6(NO^2)SO^3]^2Ba+H^2O$, gelblichweisse, in heissem Wasser lösliche Nadeln; Bleisalz, $[C^{10}H^6(NO^2)SO^3]^2Pb+H^2O$, gleicht dem vorigen; Aethyläther, $C^{10}H^6(NO^2)SO^3C^2H^5$, platte, gelbe Nadeln, Schmp. 103°; Amid, $C^{10}H^6(NO^2)SO^2NH^2$, aus Chlorid und Ammoniak, gelbe Prismen, Schmp. 216°. ϑ-Amidonaphtalinsulfosäure, $C^{10}H^6(NH^2)SO^3H$, aus der Nitrosäure, silberglänzende Blättchen, leicht löslich in siedendem Wasser. PCl^5 bildet aus der Nitrosäure das achte Dichlornaphtalin (ϑ) (siehe pag. 453).

α- und **β-Dinaphtyltrichloräthan**, $CCl^3_CH(C^{10}H^7)^2$, entstehen neben einander aus Chloral und Naphtalin bei Gegenwart von $CHCl^3$ und Einwirkung von Schwefelsäure. β-Dinaphtyltrichloräthan krystallisirt schön (Beschreib. s. Abh.). Schmp. 150°. Die α-Verbindung ist in Alkohol viel leichter löslich. Beide geben beim Erhitzen für sich oder bei Einwirkung von Basen (Kalk, alkoholische Kalilauge). Dinaphtyldichloräthylene. Die α-Verbindung schmilzt bei 149—150°; die β-Verbindung bei 219°. Das β-Dinaphtyltrichloräthan liefert eine bei 258° schmelzende Tetranitroverbindung. Die beiden Aethylenderivate gleichfalls Nitroverbindungen: Tetranitro-α-äthylen, Schmp. 213—214°; Tetranitro-β-äthylen, Schmp. 292—295°. Aus β-Dinaphtyltrichloräthan entstehen beim Erhitzen mit Zinkstaub, Bleioxyd, Zinkoxyd oder Natronkalk Dinaphtylacetylen, $\begin{matrix} C_C^{10}H^7 \\ ||| \\ C_C^{10}H^7 \end{matrix}$, Schmp. 225°, Sdp. über 360°, krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln; scheint mit rauchender Salpetersäure eine bei 360° noch nicht schmelzende Nitroverbindung zu geben. Neben diesen Kohlenwasserstoffen bildet sich fast immer Dinaphtylanthrylen, $\begin{matrix} C_C^{10}H^6 \\ ||| \quad | \\ C_C^{10}H^6 \end{matrix}$, grosse Blätter, Schmp. 270°, sublimirbar; gibt ein Pikrat. (Julian Grabowski)[1]).

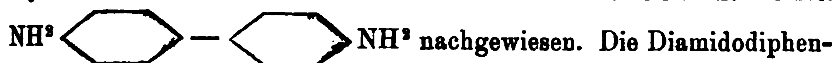
Phenanthren und Anthracen.

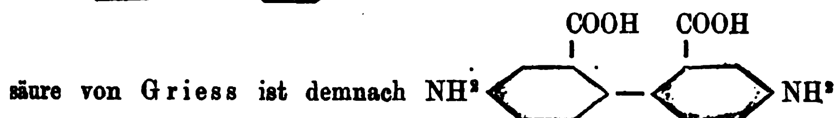
Dass dem **Phenanthren** wirklich die seiner Zeit von Fittig und Ostermayer[2]) ihm zugeschriebene Structur, wonach es aus drei Benzolringen bestehen soll, von denen einer mit den beiden andern je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben soll, zukommt, glaubt G. Schultz[3]) bewiesen zu haben. G. Sch. hat die von Griess beschriebene, aus

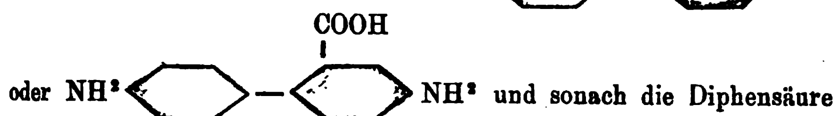
1) Berl. Ber. **11**, 298; s. auch Jahresb. f. r. Ch. 1873, 382.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1873, 399.
3) Berl. Ber. **11**, 215.

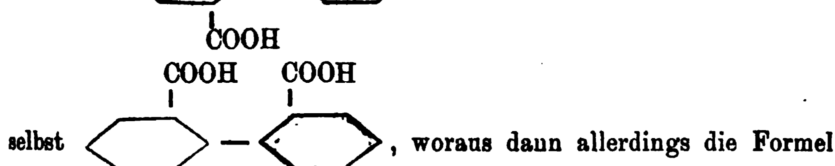
Digitized by Google

m-Amidobenzoësäure dargestellte Diamidodiphensäure[1]) einerseits in Benzidin, andererseits in Diphensäure überführt. Zu bemerken ist allerdings, dass aus Griess's Säure neben Benzidin auch das pag. 390 beschriebene Diamidodiphenyl entsteht. Für Benzidin hat G. Sch. seiner Zeit die Formel


NH^2 ⟨ ⟩ — ⟨ ⟩ NH^2 nachgewiesen. Die Diamidodiphen-


säure von Griess ist demnach NH^2 ⟨ ⟩ — ⟨ ⟩ NH^2 (COOH, COOH)


oder NH^2 ⟨ ⟩ — ⟨ ⟩ NH^2 (COOH, COOH) und sonach die Diphensäure


selbst ⟨ ⟩ — ⟨ ⟩ (COOH, COOH), woraus dann allerdings die Formel des Phenanthrens folgt.

Chlor- und Bromderivate des Phenanthren's werden von G. Zetter[2]) beschrieben. Dichlorphenanthrentetrachlorid, $C^{14}H^{8}Cl^{2} \cdot Cl^{4}$; Schmp. 145°. Dichlorphenanthren, $C^{14}H^{8}Cl^{2}$, nicht krystallisirt. Monochlorphenanthren, Oel. Tetrachlorphenanthren, $C^{14}H^{6}Cl^{4}$, Schmp. 171—172; sublimirbar. Hexachlorphenanthren, $C^{14}H^{4}Cl^{6}$, Schmp. 249—250°. Octochlorphenanthren, $C^{14}H^{2}Cl^{8}$, Schmp. 270—280°. Beim Erhitzen von Phenanthren mit überschüssigem $SbCl^{5}$ oder Chlorjod auf 270—280° entsteht $C^{6}Cl^{6}$. Es tritt vollständige Spaltung ein. Dibromphenanthrene, $C^{14}H^{8}Br^{2}$, Nadeln, Schmp. 146° und Tafeln, Schmp. 158°. Tribromphenanthren, $C^{14}H^{7}Br^{3}$, Schmp. 125—126°. Tetrabromphenanthren, $C^{14}H^{6}Br^{4}$, Schmp. 183—184°. Hexabromphenanthren, $C^{14}H^{4}Br^{6}$, Schmp. 245°. Heptabromphenanthren, $C^{14}H^{3}Br^{7}$, Schmp. 270°. Anschütz[3]) gelang es nicht, dem Monobromphenanthren (nach Fittig und Ostermayer[4]) dargestellt) durch alkoholische Kalilauge HBr zu entziehen; bei Oxydation liefert es ein bromfreies Phenanthrenchinon. Beim Nitriren Nitrobromphenanthren, Nadeln; Schmp. 195—196°; sublimirbar. Erhitzt man Phenanthrendibromid mit Silberacetat, so entsteht Monobromphenanthren; beim Erwärmen mit alkoholischem Cyankalium Phenanthren.

1) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 416.
2) Berl. Ber. **11**, 164.
3) Berl. Ber. **11**, 1217.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 395.

Digitized by Google

Ueber die **Oxydation des Phenanthrenchinons** mittelst Kaliumpermanganat berichten R. Anschütz und Fr. Japp[1]): Reines Phenanthrenchinon wurde mit sehr verdünnter Natronlauge übergossen und mit wenig Kaliumpermanganat bei 100° oxydirt. Das farblose Filtrat enthielt neben einer Spur Diphensäure nur Diphenylenglycolsäure. Kocht man reines Phenanthrenchinon mit sehr verdünnter, wässeriger Natronlauge am Rückflusskühler, so bildet sich trotz der grossen Verdünnung leicht und glatt Diphenylenglycolsäure. Zugleich wurde der Geruch nach Diphenyl beobachtet. Im Kühlrohr sammelt sich allmälig ein gelber, fester Körper, reines Diphenylenketon. Setzt man das Kochen sehr lange fort, so geht ein beträchtlicher Theil des angewandten Phenanthrenchinons in Diphenylenketon über (4 Gr. Phenanthrenchinon lieferten 0.85 Gr. Diphenylenketon nach 4 tägigem Kochen). Verdankte das Diphenylenketon seine Entstehung der weiteren Zersetzung der Diphenylenglycolsäure durch Natronhydrat allein, so konnte möglicher Weise Ameisensäure entstanden sein, die jedoch trotz grosser Sorgfalt nicht nachzuweisen war. Bei einem dritten Versuche wurde Phenanthrenchinon in einer offenen Schale mit einer verdünnten Lösung des gleichen Gewichtes von Kaliumpermanganat gekocht, nach völliger Reduction des Permanganates filtrirt und der Rückstand von Neuem wie vorher behandelt, bis die Reduction des Permanganates nur äusserst langsam erfolgte. Aus den gesammelten Filtraten wurden 53 pCt. der theoretischen Ausbeute an ganz reiner, weisser Diphensäure erhalten. Als primäre Oxydationsprodukte des Phenanthrenchinons hatten sich mithin bei Anwendung von Natronlauge und Kaliumpermanganat Diphenylenketon, das Oxydationsprodukt der Diphenylenglycolsäure, bei Anwendung von Permanganat allein Diphensäure ergeben. Diphenylenketon und Diphensäure werden sehr langsam oxydirt; es entsteht Phtalsäure. Leichter lässt sich phenanthrensulfosaures Natrium mit Kaliumpermanganat oxydiren; es entstehen reichliche Mengen von Phtalsäure. Das Chrysochinon wird sehr langsam oxydirt und konnte als Oxydationsprodukt bis jetzt nur Phtalsäure in kleiner Menge constatirt werden. Hiezu bemerkt Fittig[2]), dass es ihm nicht gelungen sei, Diphensäure zu Phtalsäure zu oxydiren.

Im **Rohanthracen** vorkommende Substanzen, von O. Zeidler[3]).

Th. Diehl[4]) beschreibt folgende **Chlor- und Bromanthracene:** Dichloranthracentetrachlorid, $C^{14}H^{8}Cl^{2} \cdot Cl^{4}$, Schmp. 141—145°. Hexachloranthracen, $C^{14}H^{4}Cl^{4}$, Schmp. 320—

1) Berl. Ber. **11,** 211.
2) Ann. Ch. **198,** 130 Anmerk.
3) Ann. Ch. **191,** 285; Wien. Ber. **76,** II, 231; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 496.
4) Berl. Ber. **11,** 173.

Digitized by Google

330°. Heptachloranthracen, $C^{14}H^{3}Cl^{7}$, Schmp. über 350°. Octochloranthracen, $C^{14}H^{2}Cl^{8}$, schmilzt noch nicht bei 350°. Hexabromanthracen, $C^{14}H^{4}Br^{6}$, Schmp. 310—320°. Heptabromanthracen, $C^{14}H^{3}Br^{7}$, schmilzt noch nicht bei 350°. Octobromanthracen, $C^{14}H^{2}Br^{8}$.

Anthracendisulfosäuren beschrieben C. Liebermann und K. Boeck[1]). Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Anthracen erhielt E. Linke[2]) eine Monosulfosäure; C. L. und K. B. zeigen nun, dass unter gewissen Bedingungen (Menge der Schwefelsäure, Temperatur) auch zwei Disulfosäuren entstehen können, deren eine zum Anthrarufin (siehe dieses pag. 466), während die andere zum Chrysazin führt. Beide Disulfosäuren werden mit Hülfe ihrer Natriumsalze von einander getrennt. Die erstere wird genauer beschrieben. Die zweite liefert ein in überschüssiger Sodalösung schwer lösliches, in schönen, grossen, langgestreckten, wie Nadeln aussehenden Blättchen krystallisirendes Natriumsalz. Die zum Anthrarufin führende Disulfosäure bildet mikroskopische Nadeln, leicht löslich. Na-salz, $C^{14}H^{8}(SO^{3}Na)^{2} + xH^{2}O$, weisse bis ledergelbe Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich und namentlich in verdünnter Lösung sehr stark blau fluorescirend; Ba-salz, $C^{14}H^{8}(SO^{3})^{2}Ba + 4H^{2}O$, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, beim Trocknen gelb werdend; Pb-salz, $C^{14}H^{8}(SO^{3})^{2}Pb$, gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag. Wird das Natriumsalz mit Kali geschmolzen, so entsteht ein **Dioxyanthracen**, $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$. Dieses krystallisirt aus Eisessig oder verdünntem Alkohol in Nadeln; seine verdünnten Lösungen in Alkohol fluoresciren stark blau. Salpeter- und Chromsäure oxydiren sehr leicht; Phtalsäure konnte unter den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden. Dibenzoyläther, $C^{14}H^{8}(OC^{7}H^{5}O)^{2}$, gelbe Nadeln; Schmp. 265°. Diacetäther, $C^{14}H^{8}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$ (durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellt), farblose Blättchen; Schmp. 196—198°. Gibt bei Oxydation mit CrO^{3} in Eisessig Diacetanthrarufin (siehe dieses pag. 466).

Dem Anthracenhydrürhydrochinon[3]) gibt C. Liebermann[4]) jetzt die Formel $C^{6}H^{4}\langle{}^{CH^{2}}_{CH(OH)}\rangle C^{6}H^{3}OH$, da es bei Oxydation in Erythrooxyanthrachinon[5]) übergeht.

Auf eine Abhandlung von H. v. Perger[6]) über Derivate des **Anthrachinons** sei verwiesen. Sie enthält ausführliche Beschreibung älterer Versuche über Amidoanthrachinone[7]) und vorläufige

1) Berl. Ber. **11**, 1613.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 354.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 490.
4) Berl. Ber. **11**, 1610, Anm.
5) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 451.
6) J. pr. Ch. **18**, 116.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 489.

Digitized by Google

Mittheilungen über Oxyanthrachinon- und Amidooxyantrachinonsulfosäuren.

Th. Diehl[1]) beschreibt folgende **Chlor- und Bromderivate des Anthrachinons.** Trichloranthrachinon, $C^{14}H^5Cl^3O^2$, Schmp. 284—290°. Tetrachloranthrachinon, $C^{14}H^4Cl^4O^2$, Schmp. 320—330°. Pentachloranthrachinon, $C^{14}H^3Cl^5O^2$, sublimirt ohne zu schmelzen. Tribromanthrachinon, $C^{14}H^5Br^3O^2$, Schmp. 186°. Tetrabromanthrachinon, $C^{14}H^5Br^4O^2$, Schmp. 295—300°. Pentabromanthrachinon, $C^{14}H^3Br^5O^2$, sublimirt schwer, ohne zu schmelzen.

Zur Nachweisung von Anthrachinon empfiehlt P. Schützenberger[2]), das zu untersuchende Object in alkalischer Lösung mit hydroschwefligsaurem Natrium zu behandeln. Es entsteht bei Gegenwart von Anthrachinon eine rothe Küpe, in welcher sich durch Stehen an der Luft ersteres regenerirt.

Goppelsroeder[3]) gibt zwei Methoden an, um künstliches (Handels-) **Alizarin** von natürlichem zu unterscheiden; die erste beruht darauf, dass das künstliche Alizarin stets etwas Anthrachinon, die zweite darauf, dass das natürliche Alizarin stets Purpurin enthalten soll. Nach der ersten Methode sublimirt man das fragliche Alizarin und beobachtet bei mikroskopischer Untersuchung des Sublimats das Vorhandensein gelber Anthrachinonkrystalle; die zweite Methode lässt das fragliche Alizarin mit concentrirter Alaunlösung extrahiren; das siedend heisse Filtrat scheidet zunächst Alizarin ab und zeigt dann die bekannte Fluorescenzerscheinung des Purpurins.

Th. Diehl[4]) beschreibt folgende **Chlor- und Bromalizarine** (durch Substitution erhalten): Monochloralizarin, $C^{14}H^7ClO^4$, Schmp. 244—248°. Dichloralizarin, $C^{14}H^6Cl^2O^4$, Schmp. 208—210°. Tetrachloralizarin, $C^{14}H^4Cl^4O^4$, beginnt bei 260° zu schmelzen, verkohlt aber höher erhitzt. Monobromalizarin, $C^{14}H^7BrO^4$ (aus Tribromanthrachinon, durch Schmelzen mit KOH bei 180°), Schmp. über 280°, vielleicht identisch mit Perkin's Bromalizarin. Dibromalizarin, $C^{14}H^6Br^2O^4$ (durch Substitution), Schmp. 168—170°. Tetrabromalizarin, $C^{14}H^4Br^4O^4$, schmilzt bei höherer Temperatur, sublimirt aber nicht krystallinisch.

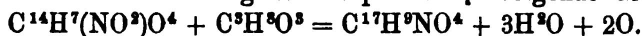
Nitroderivate des Alizarins (S. Grawitz)[5]) Prioritätsreclamation.

Alizarinblau wird ein Farbstoff genannt, den H. Brunk durch Einwirkung von Schwefelsäure und Glycerin auf Alizarin

1) Berl. Ber. **11**, 179.
2) Z. anal. Ch. **17**, 500; aus Pharm. Centralh. **19**, 167.
3) Dingl. pol. J. **228**, 96.
4) Berl. Ber. **11**, 187.
5) Bull. soc. chim. **29**, 501.

Digitized by Google

und Nitroalizarin erhalten hat. C. Graebe[1]) hat diesen Farbstoff genauer untersucht. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man ihn in metallglänzenden, braunvioletten Nadeln; Schmp. gegen 270°; bildet höher erhitzt orangerothe Dämpfe, die sich in Form braunschwarzer Nadeln condensiren. In Wasser beinahe unslöslich, in Benzol und Alkohol löst er sich ziemlich schwer mit rother Farbe, leichter in Eisessig, doch wird er durch Kochen mit diesem verändert. Mit Schwefelsäure bildet er rothe, mit verdünnten Alkalien grünblaue Lösungen, aus denen durch überschüssige Alkalien die Salze des Alizarinblaus gefällt werden; aber auch mit Säuren bildet er Salze. Sulfat und Chlorhydrat sind rothe Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Das Silbersalz, ein blauer Niederschlag, enthält 2 Ag. Die Formel des Alizarinblaus gibt C. Gr. zu $C^{17}H^9NO^4$ an und erklärt die Bildung des Körpers durch folgende Gleichung:



$$C^{14}H^7(NO^2)O^4 + C^3H^8O^3 = C^{17}H^9NO^4 + 3H^2O + 2O.$$

Durch Chlorkalk werden mit Alizarinblau gefärbte Stoffe nicht verändert, ebensowenig durch Seifenlösung. Durch Zinkstaub, hydroschweflige Säure oder Traubenzucker wird die alkalische Lösung gelbbraun, woraus sich bei Zutritt der Luft das Alizarinblau mit schön blauer Farbe ausscheidet. Erhitzt man Alizarinblau mit überschüssigem Zinkstaub, so erhält man eine flüchtige Base $C^{17}H^{11}N$. Diese krystallisirt aus Alkohol in Blättchen oder Tafeln, die häufig eine etwas bräunliche Farbe annehmen. Sublimirt in farblosen Blättern, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Lösungen fluoresciren blau. Dampfdichte im Dampf von Schwefelphosphor (530° nach Hittorf[2])), nach V. Meyer bestimmt = 8,15 und 8,25. Die Formel $C^{17}H^{11}N$ verlangt 7,93. Die Salze dieser Base sind alle goldgelb und besitzen in Lösung intensiv grüne Fluorescenz. Chlorhydrat, $C^{17}H^{11}NHCl$, kleine Säulen oder Nadeln, wenig löslich in Alkohol, leichter in heissem Wasser; Jodhydrat, $C^{17}H^{11}N\,HJ$, gleicht dem vorigen. Sulfat, $C^{17}H^{11}N\,H^2SO^4$, Nadeln, in heissem Wasser reichlich löslich. Pikrat, $C^{17}H^{11}N\,C^6H^2(NO^2)^3OH$, feine Nadeln. Chloroplatinat, $[C^{17}H^{11}N\,HCl]^2PtCl^4$, mikroskopische Nadeln, in Wasser unlöslich.

Spectroskopische Untersuchung des Alizarinblau's (H. W. Vogel[3])).

E. Schunck und H. Römer[4]) besprechen die Versuche von Rosenstiehl über **Dioxyanthrachinon,** über welche schon früher[5]) berichtet worden war. Die Mittheilung enthält keine sachlichen An-

1) Berl. Ber. **11,** 522, 1646; Monit. scient. [3] **8,** 433; Dingl. pol. J. **230,** 433.
2) Ann. Ch. Ph. **126,** 193.
3) Berl. Ber. **11,** 1371.
4) Berl. Ber. **11,** 431.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1874—1877.

Digitized by Google

gaben. In einer zweiten Abhandlung [1]) machen C. Sch. und H. R. nähere Mittheilung über **m-Benzbioxyanthrachinon** [2]) und beschreiben u. a. ein Diacetylderivat desselben. $C^{14}H^6O^4(C^2H^3O)^2$, entsteht beim Erhitzen von m-Benzbioxyanthrachinon mit Acetanhydrid auf 160—180°; es bildet aus Essigsäure krystallisirt hellgelbe Nadeln, die sich nach längerem Stehen (in der Flüssigkeit) zu grossen, derben, rhombischen Krystallen vereinigen. Isoanthraflavinsäure [3]) und m-Benzbioxyanthrachinon lieferte in der Kalischmelze Isopurpurin (Anthrapurpurin [4])). Ein weiteres Dioxyanthrachinon, welches neben Anthraflavinsäure und m-Benzbioxyanthrachinon aus m-Oxybenzoësäure entsteht, nennen E. Sch. und H. R. [5]) **Anthrarufin.** Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe, krystallisirt daraus in gelben, regelmässigen, quadratischen Tafeln, die eine bedeutende Iridiscenz zeigen; schwer löslich in Eisessig. Die Krystalle aus Eisessig scheinen in dünner Schicht gelb, in dicker roth. Schmp. 280°; sublimirbar (bez. der weiteren Beschreibung sei auf die Abh. verwiesen). Die Ausbeute an Anthrarufin ist nicht gross. Aus 100 Gr. m-Oxybenzoësäure erhielten Verff. 30 Gr. Anthraflavinsäure, 4—5 Gr. m-Benzbioxyanthrachinon und 2 Gr. Anthrarufin. Acetanhydrid liefert bei 150—170° ein Diacetylanthrarufin; $C^{14}H^6O^4(C^2H^3O)^2$, gelbe Nadeln; Schmp. 245°, wobei starke Gasentwicklung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt das Anthrarufin ein, wie es scheint, mit allen bekannten Trioxyanthrachinonen nur isomeres Product. C. Liebermann und K. Boeck [6]) haben das Anthrarufin aus Anthracen dargestellt, indem sie das von ihnen beschriebene Diacetdioxyanthracen (pag. 463) oxydirten und das entstandene Diacetanthrarufin [7]) (schöne Nadeln, Schmp. 244°) mit Alkali kochten. Auch C. L. und K. B. bezeichnen das aus Anthrarufin entstehende Trioxyanthrachinon als ein den bekannten isomeres. Dem Anthrarufin kommt die Formel $OH_C^6H^3\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C^6H^3_OH$ zu.

Analog dem Anthrarufin aus Anthracen kann nach einer vorläufigen Mittheilung von C. Liebermann [8]) auch **Chrysazin** [9]) dargestellt werden (s. pag. 463).

R. Schunck und H. Römer [10]) zeigen die **Identität der**

1) Berl. Ber. **11**, 969.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 339.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 339.
4) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 341.
5) Berl. Ber. **11**, 1176.
6) Berl. Ber. **11**, 1613.
7) In der Abh. ist diese Verbindung Diacetyldioxyanthrarufin genannt.
8) Berl. Ber. **11**, 1610.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 358.
10) Ch. Soc. J. 1878, I, 422.

Digitized by Google

Purpuroxanthinsäure mit dem von Stenhouse beschriebenen **Munjistin**, $C^{14}H^7(COOH)O^4$, Dioxyanthrachinoncarbonsäure, und beschreiben Derivate derselben. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie bei Siedhitze eine hellgelbe, unbeständige Verbindung; mit Brom bildet sie Dibromopurpuroxanthin, Schmp. 231°, orangegelbe, glänzende Krystalle. Mit concentrirter Kalilösung gekocht gibt Munjistin Purpurin, mit Ammoniak Purpurinamid. In rauchender Salpetersäure löst es sich zu einer rothen Flüssigkeit, aus welcher sich bei 251° schmelzende Krystalle ausscheiden.

Ueber **Anthraflavon** und **Anthraxanthinsäure**, von A. Rosenstiehl [1]).

Purpurin hat Th. Diehl [2]) aus Tribromanthrachinon (pag. 464) durch Schmelzen mit NaOH erhalten. KOH erzeugte weniger Purpurin, dagegen gleichzeitig etwas **Oxypurpurin** (Schmp. 225°, Acetverbindung, Schmp. 240°). Aus Tetrabromanthrachinon erhielt Th. D. ein von allen bekannten verschiedenes Trioxyanthrachinon (färbt nicht). Pentabromanthrachinon scheint gebromte Trioxyanthrachinone beim Schmelzen mit Alkalien zu geben.

Anthrapurpuramid oder **Amidoalizarin** resultirt nach W. H. Perkin [3]) beim Erhitzen von ammoniakalischen Lösungen des Anthrapurpurins auf 160—180°. Man erhält so eine purpurfarbige Lösung, aus welcher beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure ein chocoladefarbiger Niederschlag sich abscheidet. Dieser, mit Bariumhydrat gekocht, löst sich zu einer violetten Flüssigkeit. Beim Ansäuern lieferte diese einen Niederschlag, der sich in Alkohol löste und sich daraus in dunkel metallisch grünen oder schwarzen Krusten wieder abschied. Die Analyse ergab die Formel $C^{14}H^5O^2 \begin{cases} NH^2 \\ OH \\ OH \end{cases}$. Anthrapurpuramid ist in Alkohol schwer, in Wasser fast nicht löslich.

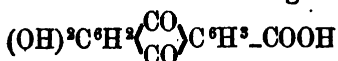
Ueber die Farbstoffe des **Garancins** von A. Rosenstiehl [4]). Ausführliche Mittheilung über schon früher publicirte Resultate.

Anthrachinoncarbonsäure [5]) hat W. Hammerschlag [6]) aus Methylanthrachinon [7]) durch Oxydation dargestellt. Er findet den Schmp. 280°; sublimirbar. Sie löst sich in Natriumacetat. Mit Asbest gemischt erhitzt gibt sie CO^2 und Anthrachinon. Mit

1) Ann. chim. phys. [5] **15**, 243; Bull. soc. chim. **29**, 400, 434; C.Bl. 1878, 490, 505; Jahresber. f. r. Ch. 1876, 1877.
2) Berl. Ber. **11**, 183.
3) Ch. Soc. J. 1878, I, 216.
4) Ann. chim. phys. [5] **13**, 248; Jahresber. f. r. Ch. 1873—1877.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 362.
6) Berl. Ber. **11**, 82.
7) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 487.

Digitized by Google

Kalihydrat geschmolzen geht sie in **Oxyanthrachinoncarbonsäure** über; schöne, orangegelbe Flocken, löslich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat. Alizarin entsteht beim Schmelzen mit KOH nicht. Die Analyse eines Ba-salzes führte für die Oxysäure zur Formel $C^{15}H^{8}O^{5}$. Die Säure löst sich in Natriumacetat. Mit Natronkalk erhitzt bleibt die Substanz unverändert. Erhitzt man die Säure für sich, so schmilzt sie bei 260° und entwickelt CO^{2}; nach längerem Erhitzen auf 300° hört schliesslich die CO^{2}-entwicklung auf, aber der Rückstand enthält noch etwa ³/₄ der angewandten Oxysäure unverändert; ¹/₄ ist zersetzt, wobei sich ein in Natriumacetat unlöslicher, sich wie Alizarin verhaltender Körper gebildet hat, der bei 265° schmilzt, mit Kattunbeizen aber keine bleibenden Färbungen liefert. Sublimation über erhitztem Asbest, auch im Wasserstoffstrom, lässt einen Theil der Substanz verkohlen, während ein anderer Alizarin und CO^{2} liefert. Salpetersäure oxydirt die Säure zu Phtalsäure. Eine **Dioxyanthrachinoncarbonsäure**, Alizarincarbonsäure, hat W. H. aus Anthrachinoncarbonsäure durch Ueberführung in Sulfosäure und Schmelzen dieser mit KOH dargestellt. Vorsichtig sublimirt bildet diese rothe Nadeln, Schmp. 305°. Ein Ba-salz hatte die Formel $(C^{15}H^{5}O^{6})^{2}Ba$. Verf. vergleicht die Reactionen der Mono- und der Dioxysäure. Hierauf sei verwiesen. Beim Sublimiren über erhitztem Asbest spaltet sich die Dioxysäure in CO^{2} und Alizarin; Salpetersäure oxydirt sie zu Trimellithsäure [1]). W. H. stellt auf Grund dieser Beobachtungen folgende Formeln auf:

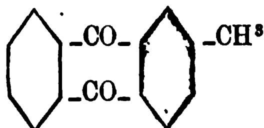


Alizarincarbonsäure



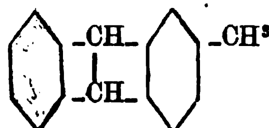
Oxyanthrachinoncarbonsäure.

Da die Alizarincarbonsäure bei Oxydation Trimellithsäure gibt, so steht die COOH-gruppe zu einer der beiden CO-gruppen in der Metastellung; folglich gelten folgende Formeln:



Methylanthrachinon

und



Methylanthracen.

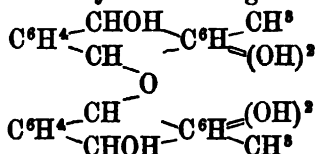
Methylanthracen ist neuerdings von C. Liebermann und P. Seidler [2]) aus Chrysarobin (aus Goapulver) durch Erhitzen mit Zinkstaub dargestellt worden. Zur Identificirung wurden daraus dargestellt: Anthrachinoncarbonsäure, Dibrommethylanthracen, gelbe Nadeln, Schmp. 138—140°, mit Bromdämpfen

1) Trimellithsäure sublimirt in Blättchen. Baeyer gibt an, sie destillire.
2) Berl. Ber. **11**, 1605.

Digitized by Google

in Berührung übergehend in Tetrabrommethylanthracen, gelbe Nadeln, und beim Kochen mit Salpetersäure Dibrommethylanthrachinon liefernd.

Attfield [1]) hatte angegeben, dass das Goapulver bis zu 80% **Chrysophansäure** enthalte. C. Liebermann und P. Seidler [2]) zeigen nun, dass die Chrysophansäure wahrscheinlich nicht fertig gebildet im Goapulver enthalten ist, sondern aus einer im Goapulver enthaltenen Substanz durch Oxydation entstehe. Dieser letzteren Substanz geben Verff. den Namen **Chrysarobin**, den Attfield als Synonym der Chrysophansäure beigelegt hatte. Das neue Chrysarobin erhält man aus dem Goapulver, von dem es ca. 80% ausmacht, durch Extraction mittelst Benzol, aus welchem es in kleinen gelben Blättchen krystallisirt. Es kommt ihm die Formel $C^{30}H^{26}O^{7}$ zu. Wird Chrysarobin mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhitzt, so geht es in Tetracetylchrysarobin, $C^{30}H^{22}O^{7}(C^{2}H^{3}O)^{4}$, über, gelbliche Prismen, Schmp. 228—230°; in Alkohol schwer (blau fluorescirende Lösung), in Eisessig leichter löslich, und geben beim Kochen mit Kalilauge unter Luftabschluss eine alkalische Lösung von Chrysarobin. Erhitzt man Chrysarobin mit Zinkstaub, so liefert es Methylanthracen. In Alkalilauge löst sich Chrysarobin zu gelber Flüssigkeit auf, die in Folge von Sauerstoffaufnahme (ca. 12,2% vom Gewicht des Chrysarobins) roth wird und dann in eine alkalische Lösung von Chrysophansäure übergegangen ist. Tetracetylchrysarobin liefert beim Kochen mit CrO^{3} in Eisessig Tetracetylchrysophansäure; ebenso wird beim Erwärmen von Chrysarobin mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) Tetranitrochrysophansäure gebildet. Nach allen diesen Erfahrungen halten C. L. und P. S. das Chrysarobin für ein Reductionsproduct der Chrysophansäure und obgleich Versuche zur Reduction der Chrysophansäure mit HJ und P bis dato noch kein sicheres Resultat ergeben haben, so stellen Verff. als wahrscheinliche Formel des Chrysarobins folgende hin:



in welcher nur die Vertheilung der CH^{3}- und OHgruppe beliebig gewählt ist.

E. Keussler [3]) hat eine ausführliche Untersuchung über die Bestandtheile der Sennesblätter mitgetheilt. Wir entnehmen der Abhandlung die Angabe, dass in den Sennesblättern **Chrysophansäure**

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 380.
2) Berl. Ber. **11**, 1603.
3) Ph. Z. Russl. **17**, 257, 289, 321, 353.

Digitized by Google

und Emodin enthalten sind, und verweisen im Uebrigen auch auf die Abhandlung, speciell auch auf die Angaben über Cathartomannit, der in den Sennesblättern enthaltenen Zuckerart.

Frangulinsäure hat neuerdings E. Keussler[1]) eingehend untersucht und deren Verschiedenheit von Emodin[2]) nachgewiesen. E. K. beschreibt zunächst die Darstellung der Säure sehr ausführlich. Den Schmp. findet er bei 255°. Das Erhitzen mit Zinkstaub gab ihm neben Methylanthracen ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas (CH^4?). Daraus schliesst Verf., dass Frangulinsäure ein Derivat eines Aethylanthracens oder eines Dimethylanthracens sei.

Anhang.

Fluoranthen (R. Fittig und F. Gebhard)[3]). Der früheren Mittheilung über diesen Kohlenwasserstoff[4]) wird zugefügt die Beschreibung einer Bromverbindung. Dibromfluoranthen, $C^{15}H^8Br^2$; fügt man zu einer kalten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff tropfenweise überschüssiges Brom, so scheidet sich bald unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, hellgelblichgrüne, glänzende Nadeln, Schmp. 204—205° bildet. In Alkohol, Aether und Eisessig sehr schwer löslich. Neben diesem Dibromfluoranthen entstehen noch andere Körper, die jedoch noch nicht rein gewonnen wurden. Durch Erhitzen von Diphenylenketoncarbonsäure für sich, zersetzt man sie weit glatter in Diphenylenketon und CO^2, als beim Erhitzen mit Kalk. Schmilzt man die Säure mit KOH, so entsteht Isodiphensäure (s. pag. 395).

Dem Fluoranthen ist A. Atterberg[5]) geneigt, eine andere Formel zu geben, als Fittig[6]) diess gethan. Er gibt folgende Zusammenstellung:



Diphenyl.

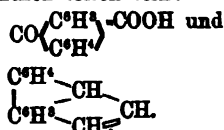


Fluoren.



Phenanthren.

1) Ph. Z. Russl. 17, 321, 353.
2) Siehe hiezu Jahresb. f. r. Ch. 1876, 342, Anm.
3) Ann. Ch. 193, 142.
4) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 499.
5) Berl. Ber. 11, 1224.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 500; die an dieser Stelle gegebenen Formeln für Diphenylenketoncarbonsäure und Fluoranthen sollen sein:




Fluoranthen.


Pyren.

Als **Benzerythren** bezeichnet G. Schultz [1]) nunmehr einen von ihm schon früher [2]) bei der Darstellung von Diphenyl aus Benzol beobachteten, mit Triphenylbenzol isomeren Kohlenwasserstoff $C^{24}H^{18}$. Während früher der Schmelzpunkt bei 266° gefunden worden war, wird der Körper jetzt folgendermassen beschrieben: Das Benzerythren ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich selbst in kochendem Eisessig, sowie in kaltem Benzol, leichter in heissem Benzol, woraus es beim Erkalten in kleinen bei 307—308° schmelzenden Blättchen krystallisirt, die besonders in erwärmtem Zustande stark electrisch sind. Von conc. Schwefelsäure wird er in der Wärme mit grüner Farbe gelöst, aus der Lösung scheidet Wasser nichts ab. Conc. Salpetersäure löst ihn in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe unter Bildung von harzigen Nitrokörpern. Bei Oxydation mit Chromsäure liefert er eine Säure.

Ueber **Idrialin** berichtet G. Goldschmiedt [3]) in einer vorläufigen Mittheilung. Er findet, dass dasselbe höchst wahrscheinlich die Formel $C^{40}H^{28}O$ besitzt. Ein Oxydationsproduct des Idrialins liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 280° ein fast farbloses Oel, das im Retortenhalse sofort erstarrt und nach passendem Reinigen sich als eine fette Säure erwies, welche bei Analyse sehr nahe auf Stearinsäure stimmende Zahlen gab.

Ueber die mikroskopische Beschaffenheit und den Schwefelgehalt des **Bernsteins** (Otto Helm) [4]).

Gedanit, ein neues fossiles Harz (Otto Helm) [5]).

Beiträge zur Untersuchung des **Asphalts** und mehrerer **Retinalithe** (Otto Helm) [6]).

1) Berl. Ber. **11**, 95.
2) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 417.
6) Wien. Anz. 1878, 165; Berl. Ber. **11**, 1578.
4) Arch. Pharm. [3], **13**, 496.
5) Arch. Pharm. [3], **13**, 503.
6) Arch. Pharm. [3], **13**, 507.

Digitized by Google

Pflanzenstoffe.

Zuckerarten, Kohlehydrate.

L. Prunier[1]) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate seiner Untersuchungen über den **Quercit** niedergelegt, über die zum Theil bereits früher[2]) berichtet ist. — Zur Darstellung des Quercits wurde das Verfahren von Braconnot modificirt und verbessert. Ausserdem erlaubt ein neues Verfahren, auf der Anwendung von basischem Bleiacetat beruhend, den Quercit rascher und reiner zu erhalten. — Es wurden die Verbindungen des Quercits mit Salzen studirt: Mehrere sind gut characterisirt, einige krystallinisch. Es wurden besonders die Verbindungen mit den Chlorüren und Sulfaten der Alkalien und alkalischen Erden untersucht; unter anderm eine Verbindung $(C^6H^{12}O^5)^2.CaSO^4$ mit 1 oder 2 Mol. H^2O. — Auch die Entwicklung eines niederen Organismus, eines specifischen Fermentes, wurde constatirt. — Ueber die physikalischen Eigenschaften des Quercits ist bereits früher referirt. Ebenso ist über das Verhalten des Quercits in der Hitze schon berichtet. Ausser dem Quercitäther $C^{12}H^{22}O^9$ entstand auch Quercitan (s. u.), sowie vielleicht Pyrogallussäure. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entstehen unter Wasserstoffentwicklung: Chinon, Hydrochinon und Chinhydron neben etwas Dioxyphenol(?) oder Pyrogallussäure(?); dann Oxalsäure, Malonsäure, Essigsäure, Ameisensäure und CO^2. — Von Aethern wurden dargestellt:

Mono-, Tri- und Pentacetin
Mono-, Tri- und Pentabutyrin
Mono-, Tri- und Pentachlorhydrin.

Bei Einwirkung von conc. Salzsäure entsteht das Quercitanmonochlorhydrin, $C^6H^9O^3Cl$, eine zähe, unkrystallisirbare Masse, in Alkohol löslich. Durch Verseifung mit Barytwasser wurde daraus das Quercitan $C^6H^{10}O^4$ erhalten. Neutraler, farbloser Körper, löslich in Wasser (etwas zerfliesslich, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Vereinigt sich leicht mit Wasser. Das Drehungsvermögen ist höchstens ein Viertel von dem des Quercits; es ist rechtsdrehend. — Bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Quercit erhielt P. hauptsächlich Bromderivate des Hydrochinons. Ueber die Einwirkung des Jodwasserstoffs ist früher schon referirt worden. Vergl. auch pag. 166 und 167.

---

1) Ann. chim. phys. [5], **15**, 5. Z. Th. auch Bull. soc. chim. **29**, 312.

2) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 375; 1877, 170.

Digitized by Google

Mannit fand W. Thörner[1]) in grosser Menge im Agaricus integer (Speitäubling).

Ueber Bor-Mannitverbindungen vgl. p. 168.

Liebermann und Hörmann[2]) haben aus dem Xanthorhamnin einen dem **Isodulcit** ähnlichen Zucker, den **Rhamnodulcit**, $C^6H^{14}O^6$ isolirt. L. Berend[3]) hat nun gezeigt, dass diese beiden Zuckerarten identisch sind. — Gibt bei 100° 1 Mol. Wasser ab. — 10 cc Fehling'scher Lösung wurden reducirt durch 0,0525—0,0527 gr. Isodulcit; L. und H. fanden 0,052 Rhamnodulcit. — Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +8°,04$. Schmp. 93—94°. Krystallform nicht auf die des Rohrzuckers zurückzuführen. — Nach einer weiteren Notiz von Liebermann[4]) scheint auch Schützenberger's Rhamneginzucker nur unreiner Isodulcit zu sein.

Glycose. O. Hesse[5]) fand den Schmp. der reinen Glycose (Honigzucker) bei 80—84°. — Ein Stärkezucker hatte sich bei früheren Versuchen[6]) etwas anders verhalten, als Glycose anderer Abstammung. Er stimmte bei weiterer Reinigung mit dem reinen Honigzucker überein. — H. berichtet dann über einige Versuche, aus denen hervorgeht, dass, wenn Glycoselösungen längere Zeit an der Luft erwärmt werden, dieselben an Rotationskraft verlieren. — Das Glycoseanhydrid geht beim Schmelzen in die β-Modification über; wird die geschmolzene Glycose in Wasser gelöst, so krystallisirt wieder α-Glycose. — Bei der Krystallisation des auf gewöhnliche Weise concentrirten Glycosesirups schied sich einmal neben dem Hydrat das Anhydrid aus. H. glaubt deshalb schliessen zu dürfen, dass Anthon's[7]) halbgewässerter Zucker $C^6H^{12}O^6 . \frac{1}{2}H^2O$ ein Gemisch von $C^6H^{12}O^6 . H^2O$ und $C^6H^{12}O^6$ zu etwa gleichen Theilen gewesen sei.

Die **in dem Nectar verschiedener Blumen enthaltene Zuckermenge** hat A. S. Wilson[8]) bestimmt. Der Nectar wurde mit Wasser ausgezogen und der Zucker, nach Inversion, mit Fehling'scher Lösung titrirt. Resultate wie folgt:

	Totalmenge. Milligr.	Glucose.	Rohrzucker.
Fuchsia, per Blume	7.59	1.69	5.9
Claytonia	0.413	0.175	0.238
Gartenerbse	9.93	8.33	1.60
Wicke (Vicia Cracca)	3.16	3.15	0.01

1) Berl. Ber. **11**, 535.
2) Berl. Ber. **11**, 952.
3) Berl. Ber. **11**, 1353. Vgl. auch R. S. Dale u. C. Schorlemmer, Berl. Ber. **11**, 1197.
4) Berl. Ber. **11**, 1355.
5) Ann. Ch. **192**, 169.
6) Ann. Ch. **176**, 108.
7) C.Bl. 1859, 290.
8) Ch. News **38**, 93.

Digitized by Google

	Totalmenge. Milligr.	Glucose.	Rohrzucker.
Wicke (Vicia Cracca) per Blume	0.158	0.158	—
Rother Klee per Kopf	7.93	5.95	1.98
ditto per Blume	0.132	0.099	0.033
Eisenhut per Blume	6.41	4.63	1.78

100 Kleeblumen geben daher 0.8 Grm. Zucker. Jeder Kopf besteht aus ungefähr 60 Blüthchen. Daher 7,500,000 Blüthchen geben 1000 Grm. Zucker. Honig enthält im Durchschnitt 75 pCt. Zucker. Daher 1 Kilogr. Honig stellt die in 5,600,000 Blüthen enthaltene Zuckermenge dar.

Worm Müller und J. Hagen[1]) über die angeblichen Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrat. Dieselben[2]) über Verbindungen von Traubenzucker mit Kupferoxyd und Kali. Verbindungen, die ausser Zucker nur Kupfer enthalten, existiren nicht; dagegen löst Zucker Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung. Es gelang, Verbindungen zu erhalten, die auf 1 Mol. Zucker, 1 Atom Cu und 1 At. K oder 2 At. Cu und 1 At. K enthalten.

H. Pellet[3]): Neue Kupferlösung zur Bestimmung des Traubenzuckers.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glycose mittelst Kupferoxyd haben ferner Beiträge geliefert: W. D. Gratama[4]), F. Soxhlet[5]), Worm Müller und J. Hagen[6]), Ulbricht[7]), Märcker[8]). — Hager[9]) wägt das vom Traubenzucker reducirte Quecksilberchlorür.

G. Jones[10]), Volumetrische Bestimmung von Zucker mit übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure.

Worm Müller[11]), Empfindlichkeit der essigsauren (und ameisensauren) Kupfersalze als Reagentien auf Traubenzucker.

E. Polacci[12]), G. Mazzara[13]). Reagenz auf Traubenzucker und andere reducirende Substanzen. P. benutzt die Reduction von Eisenhydroxyd zu Eisenoxydul, M. die des Nickelhydroxydes; ferner empfiehlt M. Jodsäure in alkalischer Lösung.

Traubenzucker-Reaction. David Lindo[14]). Eine alkalische

1) Pflüger's Arch. 17, 568.
2) Pflüger's Arch. 17, 601; 18, 25.
3) Compt. rend. 86, 604.
4) Z. anal. Ch. 17, 155.
5) C.Bl. 1878, 218.
6) Pflüger's Arch. 16, 567.
7) C.Bl. 1878, 392.
8) C.Bl. 1878, 584.
9) Z. anal. Ch. 17, 380; aus Pharm. Centralh. 18, 313.
10) Berl. Ber. 11, 258.
11) Pflüger's Arch. 16, 551.
12) Gaz. ch. it. 8, 80.
13) Gaz. ch. it. 8, 86.
14) Ch. News 38, 145.

Digitized by Google

Lösung des bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Benzin erhaltenen krystallinischen gelben Produktes gibt nach Lindo mit Traubenzucker eine intensiv blaue Färbung. Von 120 verschiedenen Proben Urin gaben 98 keine Reaction, bei 12 trat Dunkelfärbung ein, bei 8 Grünfärbung und nur bei 2 entschiedenes Blauwerden der Flüssigkeit.

Phlorose nennt O. Hesse[1]) den Zucker, der bei Zersetzung von Phloridzin mit Schwefelsäure nach dem Verfahren von H. Schiff[2]) resultirt. — Krystallisirt in weissen Warzen, $C^6H^{14}O^7$. Enthält 1 Mol. H^2O, welches sehr schwer bei 80° oder endlich bei 110° weggeht. Schmilzt bei ca. 74°. Besitzt das gleiche Reductionsvermögen wie Glycose. Aus der Phlorose lässt sich in keiner Weise das krystallisirte Anhydrid darstellen; sie dreht nur etwa $^5/_8$ mal so stark die Ebene des polarisirten Lichtes, als die Glycose.

U. Gayon[3]) hat Versuche über die **inactive Glycose** des rohen Zuckers aus Zuckerrohr und Melasse angestellt. Da Mucor circinelloïdes die Glycose in Gährung versetzt, ohne die Sacharose zu invertiren, so besitzen wir hierin ein Mittel, die Glycose der Melasse in Alkohol zu verwandeln und dann aus derselben neue Mengen krystallisirbaren Zuckers zu gewinnen. Die inactive Glycose ist auflösbar in ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Zucker.

Durin[4]) bespricht die Bedingungen, unter denen bei der Zuckergewinnung Inversion in Glycose stattfindet.

H. Morin[5]), über die geschmolzene glasige **Sacharose**. — Erhitzt man Zucker mit Wasser in bestimmten Verhältnissen, so geht er in ein glasiges Produkt über, das nach der Art der Abkühlung mehr oder minder durchsichtig bleibt. Bei langsamer Abkühlung erhält man die Masse durchsetzt von prismatischen Krystallen, bei rascher Abkühlung ohne solche. Die Masse enthält im Mittel 3,28 pCt. Wasser; das spec. Gew. ist (bei 14°5) 1,966. — Erhält man die geschmolzene Sacharose eine Zeit lang auf höherer Temperatur, so geht (schon bei 130°) der active Zucker allmählich theilweise in inactiven über.

H. Pellet[6]), Einwirkung verschiedener Substanzen auf den krystallisirbaren Zucker. — Unter dem Einflusse der Zeit und der Wärme setzen sich schwächere Lösung rascher um (in Glycose), als concentrirte. Glycose befördert die Bildung von Glycose. Mineralsalze wirken bei einer gewissen Temperatur stark auf den Zucker, organische Salze nur schwach.

---

1) Ann. Ch. **192**, 173.
2) Jahresber. f. r. Ch, 1874, 491.
3) Compt. rend. **87**, 407.
4) Compt. rend. **87**, 754.
5) Compt. rend. **86**, 1038.
6) Ann. chim. phys. [5] **18**, 394.

Digitized by Google

B. Tollens[1]), Specifische Drehung des **Rohrzuckers.** T. fand $[\alpha]_{D10}=66{,}55^{\circ}$ für Rohrzucker in Lösungen, welche sich vom Gehalte 10 pCt. wenig entfernen, während in schwächerer Lösung die spec. Drehung stärker, in concentrirterer Lösung dieselbe dagegen geringer wird. Bezüglich des Näheren ist das Original zu vergleichen.

E. Laugier[2]), Analyse der Rohrzucker.

Barbet[3]), Dichte reiner Zuckerlösungen.

Heinrich[4]), Best. von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker.

H. Rodewald und B. Tollens[5]), über das Reductionsverhältniss des **Milchzuckers** zu alkalischer Kupferlösung.

R. Gscheidlen[6]), Best. des Zuckergehaltes der Milch.

Milchzucker findet sich im Harn nach Hofmeister[7]) und P. Kaltenbach[8]) bei Lactosurie der Wöchnerinnen.

H. Fudakowski[9]), **Galactose, Lactoglycose**[10]). Aus der Lactoglycose wurde noch Zuckersäure erhalten. Die lufttrockene Lactoglycose schmilzt bei 70—71°, die bei 100° getrocknete bei 132—135°. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid entstand ein (der Pentacetylgalactose ähnliches) Acetylderivat vom Schmp. 51°. Die Lactoglycose liefert eine krystall. Verbindung mit Chlornatrium. — Die Galactose krystallisirt aus 98 procentigem Alkohol in Körnern von strahlenförmig gruppirten Prismen, die kein Krystallwasser enthalten. 1 Theil löst sich bei 20° in 167 Th. 85 procent. Alkohol. Schmp. der lufttrocknen Galactose 118—120°, der bei 100° getrockneten 142—144°. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht Pentacetylgalactose, $C^6H^7O^6(C^2H^3O)^5$. Gummiartige, hellgelbe, bitterschmeckende Masse vom Schmp. 66—67°. Methylalkoholische Lösungen von Galactose und Baryt geben einen Niederschlag der Bariumverbindung $(C^6H^{11}O^6)^4Ba^2 \cdot BaO$. Galactose lieferte 49,35 pCt. Schleimsäure, Milchzucker 13,01 pCt. Die Galactose wird aus einer verdünnten (0,5 pCt.) Lösung durch Bleiacetat bei Gegenwart von Ammoniak unvollständig gefällt. Alkoholische Kalilösung fällt sie dagegen aus einer siedend gesättigten Lösung in 90 procentigem Alkohol

1) Berl. Ber. **11**, 1800. Dingl. pol. J. **230**, 498.
2) Compt. rend. **87**, 1088.
3) Compt. rend. **87**, 110. Dingl. pol. J. **230**, 34.
4) C.Bl. 1878, 409.
5) Berl. Ber. **11**, 2076.
6) Z. anal. Ch. **17**, 506, C.Bl. 1878, 168 aus Pflüger's Arch. **16**, 131.
7) Z. phys. Ch. **1**, 101.
8) Z. phys. Ch. **2**, 360.
9) Berl. Ber. **11**, 1069.
10) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 151, 152.

Digitized by Google

vollständig aus. Sie löst sich in conc. SO^4H^2 bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher Farbe. In ihrem Verhalten zu $AgNO^3$-lösung bei Gegenwart von NH^3, zu bas. Wismuthnitrat, zu Indigo, Natronlauge allein oder mit Pikrinsäure stimmt sie mit der Glycose völlig überein. Weitere Beobachtungen über das Unvermögen verschiedener anderer Zuckerarten (aus Thierkörpern und Pflanzen) Schleimsäure zu liefern, vgl. die Abhandlung.

M. Abeles[1]), Darstellung von **Glycogen**; Verbindung mit Baryt. Letzteres als voluminöser, weisser Niederschlag beim Versetzen von Glycogenlösung mit einer Lösung von Baryt erhalten, besitzt getrocknet die Formel $C^{18}H^{30}O^{16}Ba$.

Nach M. v. Vintschgau und M. J. Dietl[2]) wird Glycogen bei Einwirkung von Kalilösung allmälig in ein β-Glycogendextrin umgewandelt. Nach A. Takàcs[3]) nimmt das Glycogen in den Muskeln nach dem Tode rasch ab und kann schon nach 30 Minuten verschwunden sein; die Milchsäure und Fettsäuren werden hierbei vermehrt.

Glycogen, vgl. Amylum pag. 478.

Tauret und Villiers[4]), Identität des **Isonits** der Muskeln mit dem gleichzusammengesetzten Zucker der Pflanzen (Nussblätter, Eschenblätter, Bohnen). Sie stimmen in krystallographischer Hinsicht völlig überein.

F. Musculus und D. Gruber[5]) haben den Uebergang von **Stärke** in **Dextrine** und **Maltose** bei Einwirkung von Diastase untersucht. Bei Einwirkung von Diastase entstehen zuerst Dextrine, dann Maltose neben wenig Glycose; bei Einwirkung von verdünnten Säuren geht die Maltose etc. völlig in Glycose über. Es entstehen so der Reihe nach: I. Lösliche Stärke[6]). Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich aber in warmem Wasser von 50—60°, färbt sich in wässeriger Lösung mit Jod weinroth, in trockenem Zustande blau, und mit einem Ueberschuss von Jod an der Luft getrocknet, violett, gelb oder braun. Ihr specif. Rotationsvermögen ist $[\alpha] = +.218$ und ihr Reductionsvermögen 6 (das der Glycose = 100 gesetzt). — II. Erythrodextrin. Von Brücke so genannt wegen der Rothfärbung, die es mit Jod erzeugt; unter-

1) C.Bl. 1878, 390 aus Wien. med. Jahrb. 1877, 552. Med. C.Bl. **16**, 268. Z. Theil auch Z. anal. Ch. **17**, 500.

2) C.Bl. 1878, 598 aus Pflüger's Arch. **17**, 154.

3) Z. phys. Ch. **2**, 372.

4) Compt. rend. **86**, 486.

5) Z. phys. Ch. **2**, 177, wo auch die frühere Literatur zu finden. Compt. rend. **86**, 1459. Ann. chim. phys. [5] **14**, 543. Bull. soc. chim. **30**, 54. — Bemerkungen von A. Béchamp, Compt. rend. **87**, 123.

6) Vgl. Jahresb. 1874, 177.

Digitized by Google

scheidet sich von löslicher Stärke dadurch, dass es in kaltem Wasser löslich ist, nicht aus Körnern besteht und sich trocken oder gelöst mit Jod nur roth färbt. Bis jetzt nicht rein erhalten. Lösliche Stärke und Erythrodextrin werden durch wenig Diastase sehr leicht angegriffen. — III. Achroodextrin α. Färbt sich mit Jod nicht, hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha] = +210^0$, ein Reductionsvermögen von 12, und wird durch Diastase weniger leicht in Zucker übergeführt, als Stärke und Erythrodextrin. — IV. Achroodextrin β. Hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha] = +190^0$, ein Reductionsvermögen von 12 und wird durch Diastase nicht verändert. — V. Achroodextrin γ (Enddextrin). Besitzt ein Rotationsvermögen von $[\alpha] = +150^0$, ein Reductionsvermögen von 28 und erleidet durch Diastase keine Umwandlung. — VI. Maltose, $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot H^2O$. Dreht $[\alpha] = +150^0$, reducirt 66, gährt und wird durch Diastase nicht angegriffen. — VII. Traubenzucker. Drehung $[\alpha] = +56$. Reductionsvermögen 100. Gährt. — Der Stärke geben M. und G. die Formel $n(C^{12}H^{20}O^{10})$, wobei n nicht geringer als 5 oder 6 ist.

Musculus und v. Mering[1]). **Amylum** sowohl wie **Glycogen** wird durch Diastase, Speichel und Pancreasferment in Achroodextrin und Maltose, neben geringen Mengen Traubenzucker gespalten. — Nach verschiedener Ernährung (Kohlehydraten und Albuminaten) gibt es in der Leber nur ein Glycogen. — In der todtenstarren Leber finden sich Maltose und Traubenzucker.

Die **Inuline** aus Inula, Dahlia und Cichorie sind nach Lescoeur und Morelle[2]) identisch. Sie besitzen ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -36^0,18$ bis $36^0,57$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig liefern sie: Triacetat, $C^{12}H^{17}O^7(C^2H^3O^2)^3$, Tetracetat, $C^{12}H^{16}O^6(C^2H^3O^2)^4$, und Pentacetat, $C^{12}H^{15}O^5(C^2H^3O^2)^5$. — Das Inulin hat schwach saure Eigenschaften und gibt mit Alkalien, Kalk etc. Salze, die in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind; sie werden durch Kohlensäure zersetzt. Das Natronsalz dreht etwa 33^0 nach links.

G. Wolfram[3]) kam auf Grund seiner Versuche über **„Nitrocellulose“** unter Anderem zu folgendem Resultat: Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Cellulose werden »Nitroverbindungen« derselben erhalten, deren Zusammensetzung und Eigenschaften variiren nach der Menge der NO^3H und der SO^4H^2, der Art der Cellulose, der Dauer der Einwirkung und der

1) Z. phys. Ch. 2, 403.
2) Compt. rend. 87, 216.
3) Dingl. pol. J. 230, 45; 148.

Höhe der Temperatur. Es gibt vier Nitroverbindungen: Di-, Tri-, Tetra- und Pentanitrocellulose.

Glycoside, Phloroglucide.

Electrolyse von Glycosiden. (M. Coppola)[1]. **Salicin** (in wässeriger Lösung) zerfällt in Traubenzucker (am + Pol.) und Saligenin (am — Pol); Saligenin wird (wohl durch den Sauerstoff des zerlegten Wassers) theilweise zu salicyliger und Salicylsäure oxydirt; aus dem Zucker entstehen analog ulminartige Producte. Von Gasen entsteht Wasserstoff mit etwas Sauerstoff und geringen Mengen von Kohlenoxyd und Kohlensäure. — **Amygdalin** wird analog in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure zerlegt (neben secundären Producten).

M. Fileti[2]) erhielt bei Einw. von Zink und Salzsäure auf **Amygdalin**, bez. Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser, das Chlorhydrat $C^6H^5_CH^2_CH^2_NH^3Cl$. Krystallisirt aus Alkohol in grossen bei 217° schmelzenden Blättern. Platindoppelsalz: $(C^6H^5CH^2CH^2NH^3Cl)^2 \cdot PtCl^4$. Die freie Base ist ein Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt; Blättrige Masse vom Schmp. 101—104°. Die Ausbeute ist gering, da der grösste Theil des Oeles in Hydrobenzoïn verwandelt wird. — Bei Einw. von Wasserstoff auf ein Gemenge von Blausäure und Benzaldehyd wurde nur salzs. Methylamin erhalten. (Bei Einw. von Chlor auf das Gemenge entsteht nur Chlorammonium und 1. 4. Chlorbenzoylchlorid.)

Aus dem Samenkorn von Camellia japonica hat Katzujama[3]) einen Bitterstoff, das **Camellin**, $C^{53}H^{84}O^{19}$, isolirt. Scheint ein Glycosid zu sein.

Aus dem Gambir-Catechu hat A. Gautier[4]) drei **Catechine**[5]) dargestellt, die alle in Nädelchen krystallisiren und sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Für diese 3 und die früheren gibt er nun folgende Formeln:

Catechin aus Mahagoniholz		$C^{42}H^{34}O^{16}$	164—165° Schmp.
—	aus braunem Catechu	$C^{42}H^{36}O^{16}$	140°
—	aus gelbem Catechu	$C^{42}H^{36}O^{16}$	188—190°
Gambircatechu	A.	$C^{40}H^{38}O^{16}$	204—205°
—	B.	$C^{42}H^{38}O^{16}$	176—177°
—	C.	$C^{40}H^{38}O^{16}$	163°.

1) Gaz. ch. it. 8, 60.
2) Gaz. ch. it. 8, 446.
3) Arch. Pharm. [3] 13, 334. Mitgetheilt durch G. Martin.
4) Compt. rend. 68, 668.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 518.

Digitized by Google

Dragendorff[1]), über **Add-add**, die Blätter von Celastrus obscurus. Enthält unter Anderm einen, wohl stickstofffreien, glycosidischen Bitterstoff, das **Celastrin**, eine Celastrusgerbsäure, die ein Celastrusroth liefert und ätherisches Oel.

Chamaelirin, ein neues Glycosid aus Chamaelirium luteum s. Helonias dioica. (Greene[2]).)

Cyclamin, vgl. p. 168.

F. Sestini[3]), **Glycyrrhizin**, Das Glycosid ist in der Wurzel hauptsächlich als Kalkverbindung enthalten. Eine Ammoniakverbindung, wie behauptet, ist nicht vorhanden; die beim Erwärmen mit Kalk oder Magnesia auftretende geringe Menge von Ammoniak stammt aus Asparagin. Er beschreibt eine Kalkverbindung, $5C^{24}H^{36}O^{9} \cdot 3CaO$ und eine Barytverbindung, $5C^{24}H^{36}O^{9} \cdot 3BaO$ (beide bei 110° getrocknet). Durchscheinende, amorphe, in Wasser lösliche Massen.

F. Sestini[4]), über die Zusammensetzung der Süssholzwurzel.

Ueber die Bestandtheile der Samen von Ligustrum Ibota. (G. Martin[5]).) Scheint ein Glycosid zu enthalten, das **Ibotin.** Enthält auch etwa 20% fettes Oel.

E. Schulze und J. Barbieri[6]) haben aus Lupinus luteus ein neues Glycosid, das **Lupinin**, $C^{29}H^{32}O^{16}$ dargestellt. Weisse, krystallinische Masse, in Wasser und Weingeist schwer löslich. In Ammoniak löst es sich sehr leicht mit tiefgelber Farbe, ebenso in Kali- oder Natronlauge; auf Zusatz von Säuren scheidet es sich nach einiger Zeit unverändert in mikroskopischen Nadeln ab. An der Luft färbt sich die ammoniakalische Lösung allmählich dunkler; Bleiacetat und Bleiessig geben citrongelbe Niederschläge. — Beim Erwärmen mit Säuren spaltet sich das Lupinin in Glycose (Dextrose?) und unlösliches Lupinin; auch beim Erhitzen mit Wasser zerfällt das Lupinin langsam in die genannten Stoffe. — Das Lupigenin $C^{17}H^{12}O^{6}$ ist gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Conc. Schwefelsäure löst es in der Kälte gelb, Salpetersäure färbt die Lösung intensiv gelbroth, Kaliumbichromat rothbraun. In Ammoniak löst es sich leicht zu einer tiefgelben Lösung, Säuren fällen es wieder aus. Beim Verdunsten der Lösung in NH^{3} erhält man das Ammonsalz $C^{17}H^{11}O^{6}NH^{4} \cdot H^{2}O$ in citronengelben Nadeln, die leicht zer-

1) Arch. Pharm. [3], 12, 97.
2) Ph. Z. Russl. 17, 456 aus Pharm. Ztg.
3) Gaz. ch. it. 8, 454.
4) Gaz. ch. it. 8, 131.
5) Arch. Pharm. [3] 13, 338.
6) Berl. Ber. 11, 2200.

Digitized by Google

setzbar sind. Das Lupigenin schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt krystallinisch.

H. Byasson[1]), über **Maté** oder **Paraguaythee.** Scheint ausser Theïn etc. etc. ein complexes Glycosid zu enthalten.

Rother[2]) schreibt die Wirksamkeit des persischen Insectenpulvers (Pyrettirum corneum) einem Glycosid zu, das er **Persicin** nennt. Es ist braun, unkrystallisirbar, riecht nach Honig und wird durch Salzsäure in Zucker und Persiretin zersetzt. Mit Kali gibt es ein saures, kryst. Salz. Das Persiretin verhält sich ebenfalls wie eine Säure. Ausserdem enthält das Insectenpulver noch eine ölige Harzsäure, das Persiceïn. — Dagegen erhielt Bellesme einen alkaloïdartigen kryst. Körper. Das flüchtige Oel von Pyr. corn. ist nach ihm wirkungslos.

B. Paul und C. T. Kingzett[3]). Best. des **Tannin's.** Sie halten Tannin nicht für ein Glycosid, und geben an, dass die Mimosarinde und Cutsch eine von der Gallsäure verschiedene Säure enthält.

Gerbsäure der Guarana, Paulliniagerbsäure. (F. V. Greene[4]).)

Zur Kenntniss des Gerb- und Bitterstoffes der Hopfenzapfen. C. Etti[5]).

E. Johanson[6]), Zur Kenntniss einzelner chemischer Bestandtheile der Weiden und deren pathologischen Gebilde und über einige Reactionen mit Gerbstoffen und denen verwandten Körpern.

Hans Jahn[7]), Notiz über einige griechische Gerbmaterialien (Valonia: Fruchtbecher von Quercus aegilops und Valonia comata; dann eine Art Knoppern aus dem Peloponnes; Galläpfel und Fichtenrinden).

Teucrin. A. Oglialoro[8]) hat aus Teucrium fruticans ausser einem bei 80—85° schmelzenden, fettähnlichen Kohlenwasserstoff ein Glycosid isolirt, das krystallinische Teucrin, $C^{21}H^{24}O^{11}$ oder $C^{21}H^{26}O^{11}$. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 228—230°. — Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure liefert es neben Oxalsäure und Weinsäure eine Säure $C^8H^8O^3$; Prismen vom Schmp. 180°. — Bei Einwirkung von verdünnter Schwefel-

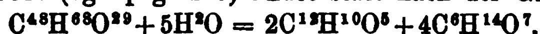
1) Ph. Z. Russl. 17, 529 aus Ztschr. d. österr. Ap.V.
2) Arch. Pharm. [3] 12, 78 nach Pharm. Journ. and Trans. Third Ser. 1878, Nr. 317 u. 322. Ph. Z. Russl. 17, 110.
3) Berl. Ber. 11, 350.
4) Ph. Z. Russl. 17, 426 aus Schweizer. Wochenschr.
5) Dingl. pol. J. 230, 354.
6) Arch. Pharm. [3] 13, 103.
7) Berl. Ber. 11, 2107.
8) Gaz. ch. it. 8, 440.

Digitized by Google

säure tritt Spaltung in Glycose und eine noch nicht näher studirte Säure ein.

Die Früchte der Ivyote (Bäume vom Genus Thevetia, Fam. d. Apocyneen) enthalten nach Herera [1]) ein scharfes Glycosid, das **Thevetosin,** das durch Säuren in Zucker und Harz gespalten wird.

C. Liebermann und O. Hörmann [2]). Ueber das **Glycosid der Gelbbeeren.** — Das **Xanthorhamnin** (Gellatly; α-Rhamnegin von Schützenberger) zeigte die von Lefort für Rhamnegin und von Sch. für α-Rhamnegin angegebenen Eigenschaften. Seine Formel ist wohl $C^{48}H^{66}O^{29}$ und sein Zerfall in Rhamnetin und Isoducit (vgl. pag. 473) findet statt nach der Gleichung:



$$C^{48}H^{68}O^{29} + 5H^2O = 2C^{12}H^{10}O^5 + 4C^6H^{14}O^7.$$

Das Rhamnetin, $C^{12}H^{10}O^5$, krystallisirt aus Phenol in gelben Nadeln. Mit essigs. Natrium und Essigsäureanhydrid erhitzt bildet es ein Acetylrhamnetin, $C^{12}H^8O^3(OC^2H^3O)^2$. Krystallisirt aus Eisessig enthaltendem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 183—185°. — Propionylrhamnetin, $C^{12}H^8O^3(OC^3H^5O)^2$; schwach gelbliche Nadeln, Schmp. 158—162°. — Benzoylrhamnetin, $C^{12}H^8O^3(OC^7H^5O)^2$; fast farblose, seideglänzende Nädelchen, Schmp. 210—212°. — Dibromrhamnetin, $C^{12}H^8Br^2O^5$; gelbe Nadeln. Lösen sich in Alkalien mit gelber Farbe; färben Beizen ähnlich wie Rhamnetin, aber mit einem Stich ins Röthliche. — Dibromacetylrhamnetin, aus Vorigem dargestellt: $C^{12}H^6Br^2O^3(OC^2H^3O)^2$; weisse Nadeln vom Schmp. 211—212°. — Aus dem Xanthorhamninkalium, $C^{48}H^{62}K^4O^{29}$, das als gelber Niederschlag beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Xanthoramnin und KOH erhalten wird, entsteht beim Erhitzen mit methylschwefels. Kalium und Methylalkohol das Dimethylrhamnetin, $C^{12}H^8O^5(CH^3)^2$; fast farblose Nadeln vom Schmp. 156—157°. (Eine ähnliche Umwandlung von Xanthorhamnin in Rhamnetin findet schon beim Erwärmen statt, besonders bei 160°.)

Säuren; Alkohole.

Aus Aetherkomensäure, Natriumoxalat und Chlorkohlensäureäther erhielten E. Drechsel und H. Möller [3]) den Carbokomensäureäther $C^{11}H^{12}O^7$ i. e. $C^2H^5_O_CO_C^4H^2O_CO_O_CO_OC^2H^5$. Krystallisirt in feinen, weissen, seide-

1) Arch. Pharm. [3] 12, 377.
2) Berl. Ber. 11, 952; 1618.
3) J. pr. Ch. 17, 163.

Digitized by Google

glänzenden Nadeln und Blättchen, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich, von Alkohol und Aether werden sie leicht aufgenommen. Schmp. 87°. — Analog liefert Gallussäure einen Carbogallussäureäther, $C^{12}H^{24}O^7$: weisse Nädelchen, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich; schmilzt unter kochendem Wasser und löst sich dann. Schmp. 116,5°.

Aus der Wurzel von **Paeonia Montan** hat Fagi [1]) eine angeblich der Caprinsäure nahestehende **fette Säure** vom Schmp. 45° dargestellt.

Der **Piney-Talg** (aus den Früchten von Vateria Indica) besteht nach G. Dal Sie [2]) aus 75 % Palmitinsäure, 22,9% Oelsäure und 2,1% Unreinigkeiten etc. Er beginnt bei 36° zu schmelzen, ist völlig flüssig bei 44°, erstarrt bei 31°. Spec. Gew. 0,9102.

In der Weidenrinde ist nach Dott [3]) **Milchsäure** enthalten.

Aus Ingwer hat Groves [4]) **Protocatechusäure** erhalten (durch Schmelzen des Rückstandes der Alkohol-Extraction mit Soda).

Derivate des Santonins. (S. Cannizzaro und L. Valente) [5]). Zur Einleitung besprechen C. und V. die bisherigen Resultate [6]) und geben folgenden Ueberblick: Santonin, $C^{15}H^{18}O^3$, liefert unter Wasseraufnahme ausser der zweibasischen Photosantonsäure noch vier einbasische Isomeren derselben ($C^{15}H^{20}O^4$): die Santoninsäure, Santonsäure, Meta- und Parasantonsäure.

Die von Hesse entdeckte Santoninsäure, das erste und unmittelbare Product der Einwirkung von Basen auf das Santonin, unterscheidet sich von den andern Isomeren durch die Leichtigkeit, mit der es wieder in Santonin sich zurückverwandelt. Das entsprechende Chlorür und die Aether liessen sich nicht erhalten.

Die Santonsäure ist das Product längerer Einwirkung energischer Basen auf die santonins. Salze. Von ihr sind ausser dem Natrium-, Barium- und Silbersalz dargestellt: 1) das Chlorür, $C^{15}H^{19}O^3Cl$, Schmp. 170—171°, erhalten durch Einwirkung von CH^3COCl oder PCl^3 auf die Säure; 2) Jodür, Schmp. 136°, und Bromür, Schmp. 145,5°; 3) Methyläther, Schmp. 86—86,5°, und Aethyläther, Schmp. 94—95°.

Die Santonsäure geht durch Aufnahme von Wasserstoff in die Hydrosantonsäure über, deren Silbersalz die Metasantonsäure liefert. Diese Metasantonsäure wird auch er-

1) Arch. Pharm. [3] 13, 335; mitgetheilt durch G. Martin.
2) Gaz. ch. it. 8, 107.
3) Arch. Pharm. [3] 13, 173 aus Pharm. Journ. and Trans. Sept. 1877, 229.
4) Arch. Pharm. [3] 13, 74 aus Pharm. Journ. and Trans. Juli 1877, 70.
5) Gaz. ch. it. 8, 309.
6) Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1873, 428; 1874, 497; 1875, 385; 1876, 381.

Digitized by Google

halten durch Erhitzen der Santonsäure auf 290°. (Bei 52—53 Mm. Druck beginnt die Säure zwischen 295 und 300° zu destilliren.) — Die Metasantonsäure entsteht schliesslich auch bei Einwirkung alkalischer Lösungen auf das bei 127° schmelzende Santonid (s. u.). — Das Metasantonsäurechlorid, $C^{15}H^{19}O^{3}Cl$, ist eine weisse krystallinische Masse vom Schmp. 139°, in Aether etwas löslich. Mit Wasser zerfällt es in HCl und Metasantonsäure. — Metasantonsäuremethyläther, $C^{15}H^{19}O^{3}CH^{3}$, schmilzt bei 101,5—102,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Methylalkohol. Grosse, farblose, glänzende Krystalle.

Die 4te (bezw. 5te) isomere Säure ist die Parasantonsäure. Sie entsteht bei Einwirkung von Natronlauge oder wässeriger Salzsäure auf das bei 110° schmelzende Parasantonid (s. u.). Die Säure ist weiss, krystallinisch, etwas löslich in Aether und in Wasser; röthet Lackmus und treibt CO^{2} aus. Die Salze sind im Allgemeinen sehr löslich in Wasser und in Alkohol. Das Natronsalz wird durch conc. Natronlauge aus seiner wässerigen Lösung gefällt: glimmerartige Blättchen. Bariumsalz, $Ba(C^{15}H^{19}O^{4})^{2}$ (bei 130° getr.), feine Nädelchen. Bei Behandlung mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder PCl^{5} liefert die Säure das bei 110° schmelzende Parasantonid. — Parasantonsäure-Methyläther, $C^{15}H^{19}O^{4}CH^{3}$, harte Prismen vom Schmp. 183—184°. — Aethyläther, $C^{15}H^{19}O^{4}C^{2}H^{5}$, schneeweisse Nädelchen vom Schmp. 172°.

Das Santonid, $C^{15}H^{18}O^{3}$, Schmp. 127—127,5°, entsteht in geringer Menge beim mehrstündigen Sieden einer Lösung von Santonsäure in Eisessig und darauffolgendes Abdestilliren der Essigsäure, bis die Temperatur des Rückstandes auf 180° steigt. Steigt man bis zu 260°, so entsteht das Parasontonid, $C^{15}H^{18}O^{3}$, Schmp. 110—110,5°. Sie unterscheiden sich durch Krystallform und Rotation (beide dextrogyr; Santonid dreht stärker), und durch ihr schon besprochenes Verhalten zu Alkalilösungen. — Essigsäureanhydrid und PCl^{5} wirken auf beide nicht ein.

Das Hydrosantonid, $C^{15}H^{20}O^{3}$, dessen Acetyl- und Benzoylverbindung bereits früher [1]) beschrieben, erhält man beim Erhitzen einer Lösung von Hydrosantonsäure in Eisessig (am besten im zugeschmolzenen Rohr). Krystallisirt aus Aether; Schmp. 155—156°. Gibt mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid das Acetylhydrosantonid. Alkoholische Kalilauge liefert das hydrosantonsaure Salz.

S. Cannizzaro und Carnelutti [2]) haben im »Meta-

1) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 381. 2) Gaz. ch. it. 8, 318.

Digitized by Google

santonin« [1]) die beiden Isomeren getrennt, und zwar erhielten sie durch mechanisches Auslesen der Krystalle das bei 160,5° schmelzende, reine Metasantonin $C^{15}H^{18}O^{3}$ in biegsamen Nadeln und ein bei 136° schmelzendes Isomeres. — Bei Einwirkung von Brom entstehen gebromte Verbindungen $C^{15}H^{17}BrO^{3}$. Das Product aus Metasantonin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 212°; das aus dem Isomeren bildet Kryställchen vom Schmp. 114°.

Krystallform der Santoninderivate. (G. Strüver [2]).

Krystallform des Benzylsantonates. (R. Panebianco [3]).)

Santonin: Absorptionsspectrum der Lösung (A. Meyer) [4]); Werthbestimmung der Flores Cinae. (Dragendorff [5]).)

Nach E. Paternò [6]) stimmen die Kalisalze der aus Zeora sordida erhaltenen **Usninsäure** mit den Kalisalzen der Hesse'schen Carbonusninsäure aus Usnea barbata überein. Die Kalisalze sind nach den übereinstimmenden Analysen von Paternò, Hesse und Knop $C^{18}H^{17}KO^{8}$; $C^{18}H^{17}KO^{8} \cdot H^{2}O$ und $C^{18}H^{17}KO^{8} \cdot 3H^{2}O$; die Usninsäure ist demnach $C^{18}H^{18}O^{8}$. Die frühere Formel $C^{18}H^{16}O^{7}$ kommt sonach einem Anhydrid zu. Damit stimmt auch die Analyse des Kupfersalzes von Knop und die des Natriumsalzes von Stenhouse. Eine Probe der von Salkowski aus Usnea florida dargestellten Usninsäure erwies sich als mit der Säure aus Zeora sordida identisch. Hesse's Usnetinsäure hält P. für identisch mit seinem Decarbonusneïn, $C^{15}H^{16}O^{5}$.

Krystallf. der Usninsäure (aus Zeora sordida und Usnea barbata) (G. Strüver) [7]).

Aus dem **Wachs von Ficus gummiflua** hat Fr. Kessel [8]) verschiedene Körper isolirt: Alkohol $C^{27}H^{56}O$, dem Cerylalkohol isomer, Schmp. 62°. Bildet mit PCl^{5} ein Chlorür, mit Acetylchlorür ein bei 57° schmelzendes Acetat. — Alkohol $C^{15}H^{30}O$, Schmp. 73°. Verhält sich dem vorigen ähnlich. — Bei Destillation des Wachses geht, unter Bildung brennbarer Gase, ein Gemenge eines krystallinischen und eines ölförmigen Körpers über. Der krystallinische Körper, der in perlmutterglänzenden Schuppen sich erhalten lässt, schmilzt bei 62° und siedet bei 345—354°. Zusammensetzung: $x(C^{6}H^{12}O)$. Das kryst. Acetat schmilzt bei 57°.

1) Jahresb. f. r. Ch. 1874, 498.
2) Gaz. chim. it. 8, 320.
3) Gaz. chim. it. 8, 351.
4) Arch. Pharm. [3] 13, 413.
5) Arch. Pharm. [3] 12, 300.
6) Gaz. chim. it. 8, 225. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1875, 386; 1876, 383; 1877, 523.
7) Gaz. chim. it. 8, 361.
8) Berl. Ber. 11, 2112.

Digitized by Google

Bei Oxydation mit Salpetersäure liefert er eine bei 62° schmelzende Säure, Warzen, vielleicht $C^{24}H^{48}O^{2}$.

Phytosterin, von O. Hesse [1]) aus Calabarbohnen und Erbsen dargestellt, ist nicht, wie man annahm, mit Cholesterin identisch. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen $C^{26}H^{44}O \cdot H^{2}O$, aus Chloroform, Aether oder Petroläther in wasserfreien, seideglänzenden Nadeln. Wasser löst das Phytosterin nicht, ebenso Kalilauge, dagegen scheint es in Essigsäure nicht unlöslich. Schmilzt bei 132—133°. Für Chloroformlösung ist die Drehung $[\alpha]_D = -34{,}2°$. (Cholesterin, Schmp. 145—146°, verliert bei 100° 5 % $H^{2}O$, hat in Chloroformlösung die Drehung $[\alpha]_D = -(36{,}61 + 0{,}249\ p)$. Die Formel des Cholesterins nimmt Hesse als $C^{25}H^{42}O$ an.)

Alkaloïde.

Allgemeines.

W. Wynter Blyth [2]) bestimmt die Temperaturen, bei welchen Alkaloïde zu sublimiren anfangen. Unter 100° sublimiren Theïn (79°) und Cantharidin (82°). Thebaïn 135°, Strychnin 169°, Morphin 188°, Pylocarpin 153°.

Folgende sublimiren nicht: Hyoscyamin, Papaverin, (Salicin) Solanin, Narcotin, Narceïn, Delphinin und Chinidin.

A. Meyer [3]), **Absorptionsspectra** der Lösungen von Brucin, Morphin, Strychnin, Veratrin in conc. Säuren.

Ch. Bullock [4]), **bromwasserstoffs. Alkaloïde.** Die Verbb. von Cinchonin, Chinin, Morphin und Strychnin krystallisiren in Nadeln, welche in Wasser schwer, in verdünntem Weingeiste leicht löslich sind.

Dragendorff [5]), über den **„Bitterstoff aus gefaultem Mais“** [6]). Konnte keinen Strychnin-ähnlichen Körper auffinden.

1) Ann. Ch. 192, 175.
2) Ch. Soc. J. 1878, 313.
3) Arch. Pharm. [3] 13, 413.
4) Arch. Pharm. [3], 12, 83 aus Journ. de Pharm. de Genève. 1876, Nr. 20. Ph. Z. Russl. 17, 111.
5) Arch. Pharm. [3] 12, 207. Ph. Z. Russl. 17, 457.
6) Jahresb. f. r. Ch. 1876, 394.

Digitized by Google

Alkaloide des Opiums.

E. L. Cleaver[1]); G. D. Hays[2]), Best. des **Morphiums.**

E. Buri[3]), Zur Aufsuchung des Morphins. Morphin. Reaction. (D. Lindo[4]).)

Codeïn. Reaction. (O. Hesse[5]); D. Lindo[6]).)

Aus den Mutterlaugen des Meconins haben T. und H. Smith[7]) ein neues Opiumalkaloïd isolirt, **Meconoiosin.** Blattartige, krystallinische Massen, in Alkohol und Aether löslich; löst sich in 27 Th. kalten Wassers, in heissem fast in jedem Verhältniss. — Ein zweites neues Alkaloïd, das **Gnoscopin,** haben T. und H. Smith[8]) aus den Mutterlaugen des Narceïns isolirt. Es ist besonders characterisirt durch seine Fähigkeit, leicht krystallisirbare Salze zu bilden, die sauer reagiren. Lange, dünne Nadeln vom Schmp. 233°; unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in 500 Th. kaltem Alkohol. Zusammensetzung: $C^{34}H^{36}N^2O^{11}$.

Alkaloïde der Chinarinden.

O. Hesse[9]), über die **Alkaloïde der Chinarinden.**

F. Schrage[10]) gibt eine ausführliche Mittheilung über das Verhalten der **Chinaalkaloïde zu Sulfocyankalium.** Bemerkungen hiezu von O. Hesse[11]) und R. Godeffroy[12]).

A. Claus[13]) gibt Mittheilungen über das **Verhalten der Chinabasen zu Jodäthyl.** — Das Homocinchonidin, $C^{19}H^{22}N^2O$, das in grossen Krystallen vom Schmp. 205° erhalten wurde, bildet mit Jodäthyl leicht eine Verbindung $C^{19}H^{22}N^2O \cdot C^2H^5J$. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 261°, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in Aether gar nicht löslich. Mit Silbersalzen setzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Jodsilber um; durch Silberoxyd entsteht eine in Wasser sehr leicht lösliche, mit Begierde Kohlensäure anziehende Base, deren prismatisches Platinsalz $C^{19}H^{22}N^2O \cdot C^2H^5Cl \cdot HCl \cdot PtCl^4 \cdot 2H^2O$ bei

1) Arch. Pharm. [3], 13, 177 aus Yearbook of Pharm. 1876.
2) Arch. Pharm. [3] 13, 554 nach New Remedies July 1878, 194.
3) Z. anal. Ch. 17, 185.
4) Ch. News 38, 65.
5) Arch. Pharm. [3] 12, 330.
6) Ch. News 38, 158.
7) Ph. Z. Russl. 17, 433 aus Pharm. Journ. and Trans.
8) Ph. Z. Russl. 17, 725 aus Pharm. Ztg.
9) Arch. Pharm. [3] 12, 313. Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 529.
10) Arch. Pharm. [3] 13, 25.
11) Arch. Pharm. [3] 13, 481. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 389.
12) Pharm. Z. Russl. 17, 1.
13) Berl. Ber. 11, 1820.

Digitized by Google

105° 1 Mol. Wasser abgibt. — Durch verdünnte Säuren wird die Jodäthylverbindung zersetzt unter Abscheidung eines rothbraunen Niederschlags, des Perjodides $C^{19}H^{22}N^2O \cdot C^2H^5J \cdot J^2$, das auch beim Versetzen der Lösung der Jodäthylverbindung mit Jodlösung erhalten wird. (Bei der Umsetzung mit SO^4H^2 tritt hiebei der Geruch nach schwefliger Säure auf.)

Kocht man dagegen die Jodäthylverbindung mit Kalilauge, so erhält man eine ganz neue Base, das Aethylhomocinchonidin, $C^{21}H^{26}N^2O$. Krystallisirt in langen, weissen Nadeln; ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich; schmilzt bei 90—91°. Platindoppelsalz, $C^{21}H^{26}N^2O \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 \cdot H^2O$, mikroskopische gelbe Blättchen. Mit Jodäthyl bildet die neue Base wieder eine in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmp. 236°: $C^{21}H^{26}N^2O \cdot C^2H^5J$.

Die Chinaalkaloïde stimmen in ihrem Verhalten gegen Jodäthyl mit dem Homocinchonidin überein: es ist bereits Aethylchinin und Aethylcinchonin dargestellt. — Ammoniumjodide ohne aromatische Radicale werden durch Kalilauge absolut nicht verändert, dagegen sind die mit aromatischen Resten, z. B. Phenyltrimetylammoniumjodid, nicht von gleicher Beständigkeit, und wieder andere, die einen sogenannten ungesättigten Rest enthalten, z. B. Allyltrimethylammoniumjodid zeigen wieder abweichendes Verhalten.

Homocinchonidin geht auch eine Verbindung ein mit 2 Mol. Jodäthyl, $C^{19}H^{22}N^2O \cdot (C^2H^5J)^2 \cdot H^2O$: goldgelbe Krystalle vom Schmp. 255°. Silberoxyd entzieht dieser Verbindung alles Jod, während eine Wasser lösliche Base entsteht; Kalilauge wirkt auch hier zersetzend. — Eine Verbindung mit 2 Mol. Jodäthyl gibt auch das Cinchonin (Schmp. 153°). Sie bildet bernsteingelbe, prachtvolle Krystalle.

Bei **Oxydation von Chinin** mit übermangans. Kalium haben W. Ramsay und J. J. Dobbie[1]) Dicarbopyridensäure[2]) erhalten neben Marchand's Chinetin, das indessen sich gleichfalls zu Dicarbopyridensäure oxydiren lässt. — Aus Cinchonin entsteht ausser dieser noch eine zweite Säure.

Drygin[3]) Chininum bimuriaticum carbamidatum. Ein Harnstoffdoppelsalz, aus gleichen Aequivalenten salzs. Chinin und Harnstoff dargestellt; krystallisirt in harten, weissen, vierseitigen Prismen mit 69% Chinin.

1) Berl. Ber. 11, 324.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 283.
3) Ph. Z. Russl. 17, 449.

Digitized by Google

Gerbsaures Chinin. (Stoeder[1]), Jobst[2]), Bernick[3]).)

Notizen über Chinin. (A. B. Prescott)[4]), Löslichkeit Bestimmung u. s. w.

Alkaloïdbestimmung der Boliviachinarinde. (W. Stoeder[5]).)

Glénard[6]), Unterscheidung von Chinin und Cinchonin.

Paul[7]), Prüfung des Chinins auf andere Chinabasen.

O. Hesse[8]), Chininprobe; Conchininprobe.

Flückiger[9]), über **Chiniretin**, das bei Einwirkung des Sonnenlichtes auf Chininlösungen entstehende braune Umwandlungsproduct.

Chinidin entbindet mit Hypochloriten oder -bromiten zwei Drittel seines Stickstoffs. (H. J. H. Fenton[10]).)

»Pseudochinin« ist nach Marty[11]) basisches Chinidinsulfat mit etwas Chinidin.

Zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloïdes. (O. Hesse[12]).)

Ueber die Alkaloïde der Chinarinden. (O. Hesse[13]).)

Chinidinsulfat: Krystallwassergehalt; Prüfung. (E. de Vry[14]).)

Hydrochinchonine. (Zd. H. Skraup[15]).) Bez. Caventou und Willm's Hydrocinchonin vgl. Jahresb. 1877, 530. — Zu Zorn's[16]) Hydrocinchoninen bemerkt Skr., das amorphe H. sei auch nur durch Aufnahme von 2 und nicht 4 Wasserstoffatomen entstanden, das krystallinische H. sei ein Dihydrodicinchonin von der Formel $C^{19}H^{23}N^2O$ entspr. $(C^{19}H^{22}N^2O)^2 \cdot H^2$. Er erhielt sie beide sowohl bei Einwirkung von Natrium, als von Zink und SO^4H^2. — Die blaue Fluorescenz der ätherischen Lösung des amorphen H. konnte Skr. nie beobachten; krystallisirt er-

1) Pharm. Z. Russl. **17**, 16 aus Journ. de Pharm. et Chim.
2) Arch. Pharm. [3] **12**, 331. Pharm. Z. Russl. **17**, 113 aus Pharm. Ztg.
3) Ph. Z. Russl. **17**, 234 aus Pharm. Ztg.
4) Monit. scient. [3] **8**, 1403 aus Amer. Journ. of Pharm. Oct. 1877.
5) Arch. Pharm. [3] **18**, 243 aus Haaxmann's Niemo Tijdschr. voor de Pharm. in Nederland.
6) Arch. Pharm. [3] **18**, 468 aus New Remedies **6**, 258.
7) Arch. Pharm. [3] **12**, 379 nach Pharm. Journ. and Trans. 1877, 653.
8) Arch. Pharm. [3] **18**, 490, 495.
9) Ph. Z. Russl. **17**, 652 aus Ztschr. d. allg. österr. Ap.V.; C.Bl. 1878, 751 aus Pharm. Centralh. **19**, 376.
10) Berl. Ber. **11**, 2146.
11) Ph. Z. Russl. **17**, 21 aus l'Union pharm.
12) Ann. Ch. **192**, 189, 362. Monit. scient. [3] **8**, 418. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 530.
13) Monit. scient. [3] **8**, 420. Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 529.
14) Monit. scient. [3] **8**, 695 nach Pharm. Journ. 1878, 712.
15) Berl. Ber. **11**, 311.
16) Jahresber. f. r. Ch. 1874, 503.

Digitized by Google

hielt er es bei Fällung der verdünnten salzsauren Lösung mit KOH. — Das Dihydrocinchonin krystallisirt in zugespitzten Blättchen vom Schmp. 257—258°. — Skr. hält seine Cinchoninformel Hesse[1]) gegenüber aufrecht und fragt, ob Hesse's[2]) Homocinchonidin, $C^{19}H^{22}N^{2}O$, nicht am Ende nur Cinchonidin sei?

In einer weiteren Mittheilung kommt Skraup[3]) nochmals auf die Formel des **Cinchonin's** zurück. Er fand sie in Gemeinschaft mit G. Vortmann zu $C^{19}H^{22}N^{2}O$. Analysirt wurden ausser der Base das Platinsalz, das neutrale Sulfat, Chlorhydrat und Jodhydrat. — Die dem Cinchonin beigemengte, mit dem Hydrocinchonin von Caventou und Willm identische Base $C^{19}H^{24}N^{2}O$ nennt Skraup jetzt **Cinchotin.** Ihr neutrales Sulfat krystallisirt in spröden, zugespitzten Prismen mit 11½ oder 12 Mol. Wasser, während das Sulfat des Dihydrodicinchonins in haarfeinen Krystallen mit 2 Mol. Wasser anschiesst.

Zd. H. Skraup und G. Vortmann[4]) fanden die Zusammensetzung des **Cinchonidin's** als $C^{19}H^{22}N^{2}O$. Diese Formel wurde durch Analyse der freien Base, des Platindoppelsalzes, des Chlorhydrates und neutralen Sulfates nachgewiesen. — Bei Oxydation zerfällt es in Ameisensäure und Cinchotenidin, $C^{18}H^{20}N^{2}O^{3}$; dem Cinchotenin äusserst ähnlich, aber von ihm verschieden. Es ist linksdrehend, wird sowohl von verdünnten Säuren, als Alkalien leicht gelöst; nur das Sulfat ist krystallinisch.

Wischnegradsky und Butlerow[5]) haben bei Behandlung von **Cinchonin** mit Kaliumhydroxyd in glattem Verlauf Chinolin (Sdp. 243°) und ein festes Produkt erhalten. Letzteres zerfällt seinerseits in eine andere flüchtige Base (Sdp. 170—175°, wahrscheinlich zur Pyridinreihe gehörig) und flüchtige Säuren (ein Gemenge von Essigsäure, Buttersäure oder Isobuttersäure, vielleicht auch Propionsäure). — **Chinin** liefert bei analoger Behandlung nicht Chinolin, sondern eine andere flüchtige Base, welche um ca. 40° höher siedet und ein kryst. salzsaures Salz bildet. Die anderen Produkte sind dieselben, wie beim Cinchonin.

Lubawin[6]) bemerkt, er habe seiner Zeit bei Darstellung von Chinolin aus Cinchonin nach der Methode von Greville-Williams ein Säuregemenge erhalten, das nicht nur aus Butter-

---

1) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 529.
2) Ibid.
3) Berl. Ber. 11, 1516. Bemerkungen hiezu von O. Hesse, Berl. Ber. 11, 1520.
4) Wien. Anz. 1878, 167. Berl. Ber. 11, 1518.
5) Berl. Ber. 11, 1253.
6) Berl. Ber. 11, 1254.

Digitized by Google

säure und niederen Homologen, sondern auch, entweder aus ihren höheren Homologen, oder Säuren einer anderen Reihe bestand.

O. Hesse[1]) über **Conchininsulfat.**

Erhitzt man, nach O. Hesse[2]), schwefelsaures **Cinchotenin** kurze Zeit auf 140—150°, so geht es in das amorphe Sulfat einer isomeren Base, das des Cinchotenicin's, über. Das daraus dargestellte **Cinchotenicin**, $C^{18}H^{20}N^{2}O^{3}$, ist dunkelbraun, völlig amorph, leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Säuren, NH^{3}, KOH und NaOH löslich, unlöslich in Aether. Die braungelbe, wässerige Lösung schmeckt bitter, reagirt neutral und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts. (Bei einem Gehalt derselben an organischer Substanz von $p = 2{,}614$ beträgt bei 15° C. $[\alpha]_D = +0{,}9°$). Das Cinchotenicin gibt ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Platinsalz, ein amorphes, in kaltem Wasser fast unlösliches Goldsalz[3]); gibt mit Kaliumpikrat eine amorphe gelbe Fällung und mit Phosphorwolframsäure einen fleischfarbenen, in verdünnter Salzsäure nahezu unlöslichen Niederschlag. — Das Cinchotenicin wird von kochender conc. Salpetersäure viel leichter angegriffen, als das Cinchotenin. Es schmilzt bei 153° und zersetzt sich bei 180°.

Drygin[4]), **Cinchonichin,** ein neues Chinaalkaloïd. (Vorläufige Mittheilung.) Glänzende rhombische Tafeln, in Chloroform äusserst leicht löslich, in Aether schwerer; wird aus Weingeist durch Wasser gefällt. Sulfat: in Wasser schwerlösliche glasglänzende, nicht verwitternde Nadeln. (Bei Darstellung von Chininum bimuriaticum carbamidatum (pag. 488) erhalten.)

O. Hesse[5]), Notizen über einige Chininsurrogate. Wir entnehmen nur das über das **Crossopterin** Gesagte. Dies amorphe Alkaloïd ist enthalten (in sehr geringer Menge) in der Rinde von Crossopteryx kotschyana Fenzl (syn. Cr. febrifuga Afzelius). Chinin enthält diese Rinde nicht.

Die physiologische Wirkung der **Chinolinbasen** ist von J. C. Mc. Kendrick[6]) untersucht worden.

---

1) Berl. Ber. **11,** 1162.

2) Berl. Ber. **11,** 1983.

3) Das salzsaure Cinchotenin-Goldchlorid, $C^{18}H^{20}N^{2}O^{3} \cdot 2HCl \cdot AuCl^{3}$, bildet gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln, in heissem Wasser löslich.

4) Ph. Z. Russl. **17,** 452.

5) Berl. Ber. **11,** 1546. Vergl. auch Berl. Ber. **11,** 1753.

6) Report on the physiological action of the Chinoline and Pyridine Series of Compounds.

Digitized by Google

Strychnos-Alkaloïde.

Dragendorff[1]), Reaction auf **Brucin.**

Brucindorivate. Wie bekannt, gibt Brucin mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür, Schwefelammonium etc. eine tief violette Färbung. David Lindo[2]) beobachtete, dass bei Anwendung von schwefliger Säure sich violette Krystalle abscheiden. Erhitzt man Brucin mit etwas concentrirter Salpetersäure, fügt Wasser zu, kocht und gibt dann einen Ueberschuss von Schwefligsäure-Lösung zu, so bilden sich obige Krystalle in grosser Menge. Dieselben sind schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung absorbirt Sauerstoff mit Bildung von einer gelben Verbindung, wahrscheinlich des von Shecker beschriebenen **Cacothelins**; schnell geht diese Umänderung durch Oxydationsmittel vor sich; Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und schweflige Säure führen den gelben wieder in den violetten Körper über.

Ueber denselben Gegenstand berichtet R. Röhre[3]). Er erhielt die violetten Krystalle bei Behandlung von Brucin mit Salpetersäure und Zinnchlorür. Die Krystalle lösen sich in Wasser und Mineralsäuren, mit Ausnahme von NO^3H, mit schöner violetter Farbe, in Kalilauge mit grüngelber Farbe. NO^3H löst mit gelber Farbe. In Alkohol lösen sie sich wenig, in Aether etc. nicht. Die Krystalle enthalten kein Zinn. — Brucin mit NO^3H und dann mit Schwefelammonium behandelt, liefert, indem sich die zuerst violette Flüssigkeit roth färbt, ziegelrothe, glänzende Nadeln. Lösen sich ein wenig in kaltem, besser in heissem Wasser und in Mineralsäuren mit rother, in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe. — Wendet man (anstatt des Schwefelammoniums) schweflige Säure an, so entstehen nach einiger Zeit schöne violette Nadeln. — Behandelt man Brucin mit NO^3H und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so entsteht ein hellvioletter Niederschlag.

R. Schiff[4]) erhielt beim Behandeln von **Strychnin** mit Salpetersäure unerquickliche Produkte, darunter eine über 300° schmelzende, krystallinische Säure, vielleicht von der Formel $C^{16}H^{11}N^4O^{15}$. — Auch mit HCl und ClO^3K wurde nichts Brauchbares erhalten.

H. Gal und A. Étard[5]) erhielten bei Behandlung von Strych-

1) Arch. Pharm. [3] **12**, 209.
2) Ch. News **38**, 98.
3) Berl. Ber. **11**, 741.
4) Gaz. ch. it. **8**, 82.
5) Compt. rend. **87**, 362.

Digitized by Google

nin mit Barytwasser zwei neue Basen, ein Dihydro- und ein Trihydrostrychnin. — Das Dihydrostrychnin, $C^{21}H^{26}N^2O^4$, krystallisirt in viereckigen, mikroskopischen Nädelchen. Wenig löslich in Wasser und den anderen Lösungsmitteln, löst es sich mit Leichtigkeit in Salzsäure, mit der es ein zerfliessliches, schwer krystallisirbares Salz bildet. Mit Weinsäure bildet es ein in kaltem Wasser schwer lösliches, in Prismen krystallisirendes Salz. — Das Trihydrostrychnin, $C^{21}H^{28}N^2O^5$, bildet gelbliche Prismen, in Wasser leicht löslich. Das Tartrat bildet ebenfalls gelbliche Prismen. — Sie reduciren Silber-, Gold- und Platinsalze, und liefern dabei eine rothviolette Lösung. Aehnlich, aber stärker, färbt Bromwasser; ein Ueberschuss zerstört die Färbung und es entsteht ein brauner Niederschlag, in HCl carminroth sich lösend. Die Strychninreaction mit SO^4H^2 und $K^2Cr^2O^7$ liefern diese Basen nicht.

F. Selmi[1]) Reaction auf Strychnin.

Aconitum-Alkaloïde.

Alkaloide von **Aconitum Napellus.** (C. R. Alder Wright[2]).

In Fortsetzung ihrer Untersuchung über die **Alkaloïde der Aconitwurzel** behandeln C. R. A. Wright und A. P. Luff[3]) die in **Aconitum ferox** vorkommenden Basen. W. und L. hatten früher gezeigt[4]), dass die krystallisirbare physiologisch wirksame Base des A. Napellus die durch die Formel $C^{33}H^{43}NO^{12}$ ausgedrückte Zusammensetzung hat, und dass dieselbe, unter dem Einfluss von Alkalien, in Benzoësäure und ein neues Alkaloid, $C^{26}H^{39}NO^{11}$, zersetzt wird. Die physiologisch wirksame Base der A. Ferox ist in mancher Beziehung dem Aconitin ähnlich; aber, wenn verseift, liefert sie Dimethylprotocatechusäure, $C^6H^3\begin{cases}COOH\\OCH^3\\OCH^3\end{cases}$, und ein von dem aus Aconitin unter correspondirenden Umständen erhaltenen verschiedenes Alkaloïd.

Statt der dem Pseudaconitin früher von ihnen zugeschriebenen Formel $C^{36}H^{49}NO^{11}$ geben jetzt Verfasser folgende: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, weil dieselben in ihrer früher für rein gehaltenen Substanz eine Beimengung des Anhydroderivates fanden. Pseudaconitin ist viel leichter in Alkohol und Aether löslich, als Aconitin; aus einem Gemische von Aether und Petroleumspiritus umkrystallisirt,

1) Berl. Ber. 11, 1692.
2) Monit. scient. [3] 8, 851; vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 392; 1877, 531.
3) Ch. Soc. J. 1878, I, 151; Monit. scient. [3] 8, 860.
4) Ch. Soc. J. 1877, I, 143.

Digitized by Google

stellt es durchsichtige, Krystallwasser enthaltende Nadeln dar. Bei 80° verlieren dieselben ihr Wasser, ohne zu schmelzen und ohne Zersetzung des Alkaloïds. Ueber 105° erhitzt wird dasselbe braun und verliert langsam an Gewicht.

Pseudaconitinsalze sind nur äusserst schwierig krystallisirt zu erhalten; gewöhnlich scheiden sich dieselben firnissartig aus ihren Lösungen ab. Ein Nitrat und eine Goldverbindung, $C^{36}H^{49}NO^{12} \cdot HCl \cdot AuCl^{3}$, sowie die Jodquecksilberverbindung sind dargestellt.

Wird die Verseifung des Pseudaconitins mit alkoholischer Natriumhydratlösung bei 100° vorgenommen, so bildet sich neben Dimethylprotocatechusäure ein neues Alkaloïd, Pseudaconin, $C^{27}H^{41}NO^{9}$. Dasselbe erträgt Erhitzen auf 130° ohne Zersetzung. Seine ammoniakalische Lösung reducirt bei Siedhitze Silberlösung, und Goldchlorid schon in der Kälte, jedoch nicht Fehling'sche Kupferlösung.

Verseift man bei 140°, so erhält man eine Base, Apopseudaconin, welche ein Molecül Wasser weniger enthält, als Pseudaconin.

Mit Mineralsäuren erhitzt, zersezt sich Pseudaconitin wie mit Alkalien; mit Essigsäure und Weinsäure bildet sich dagegen keine Dimethylprotocatechusäure, sondern nur Apopseudaconitin durch Wasserentziehung.

Behandelt man Aconitin oder Pseudaconitin mit organischen Anhydriden, so resultiren Derivate durch H-substitution.

Pseudaconitin ist nahe verwandt mit Narceïn, Narcotin und Oxynarcotin, welche alle Derivate der Dimethylprotocatechusäure liefern.

Ungefähr 20 pCt. des käuflichen Aconitins bestehen aus nur wenig activen Alkaloïden, und W. und L. schlagen daher vor, dass das zu medicinellen Zwecken bestimmte Alkaloïd durch Verwandlung in das Nitrat, welches in 10procentiger Salpetersäure fast unlöslich ist, gereinigt werden sollte.

In einer weiteren Mittheilung über denselben Gegenstand zeigen C. R. A. Wright und A. P. Luff[1]), dass Aconitin leicht durch Einwirkung von Säuren Wasser verliert und in Apoaconitin übergeht, $C^{33}H^{41}NO^{11}$, ein dem Aconitin in hohem Grade ähnliches Alkaloïd. Dasselbe bildet sich stets mehr oder weniger während der Extraction der Aconit-Wurzeln. Sein **Hydrobromid** ist leichter löslich, als das des Aconitins. Verseift bildet die neue Base Benzoësäure und Aconin, $C^{26}H^{39}NO^{11}$, leicht in Wasser und Alko-

1) Ch. Soc. J. 1878, I, 318. Monit. scient. [3] 8, 1275.

Digitized by Google

hol löslich, unlöslich in Chloroform. Mit Aconin sind wahrscheinlich die unter den Namen Napellin und Acolyctin beschriebenen Alkaloïde identisch. Mit Essigsäureanhydrid oder Benzoësäureanhydrid verliert Aconitin Wasser und gibt Substitutionsprodukte, Acetylapoaconitin, $C^{33}H^{40}(C^2H^3O)NO^{11}$, und Benzoylapoaconitin, $C^{33}H^{40}(C^7H^5O)NO^{11}$. Aconin gibt unter ähnlichen Umständen dieselben Produkte. Die Formel des Aconitins ist nach W. u. L. $C^{26}H^{35}NO^7\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OCOC^6H^5\end{cases}$. Apo-aconitin: $C^{26}H^{34}NO^7\begin{cases}OH\\OH\\OCOC^6H^5\end{cases}$ und Aconin: $C^{26}H^{35}NO^7\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$. Pseudaconin liefert ebenfalls Benzoyl- und Acetyl-Substitutionsprodukte. Picraconitin verseift, gibt Benzoësäure und Picraconin, $C^{24}H^{41}NO^9$.

Neben krystallisirbarem Aconitin enthält A. Napellus eine bedeutende Menge nicht krystallisirbarer Alkaloïde von grösserem Moleculargewicht, wahrscheinlich während der Extraction aus Aconitin entstanden. Das im Handel vorkommende Produkt enthält oft 40, oder gar 80 und 90 pCt. unkrystallisirbarer Basen.

Veratrum-Alkaloïde.

In einer Abhandlung über die **Alkaloïde von Veratrum Sabadilla** besprechen C. R. A. Wright und A. P. Luff[1]) die von Couerbe, Merk, Weigelin, Schmidt und Köppen erhaltenen Resultate und erklären die weit von einander abweichenden Angaben durch den Umstand, dass während der Extraction und Reinigung der Alkaloïde Zersetzung und Veränderung stattfand. W. und L. bereiten die Alkaloïde durch Percolation der zerquetschten Sabadillasamen mit weinsäurehaltigem Alkohol, Abdampfen, Abscheidung des Harzes und oft wiederholtes Ausschütteln der Lösung mit Aether. Drei verschiedene Alkaloïde wurden erhalten: 1) Veratrin, $C^{37}H^{53}NO^{11}$, identisch mit dem von Couerbe beschriebenen. Dies gibt beim Verseifen Dimethylprotocatechusäure (identisch mit Merk's Veratrinsäure) und eine neue Base, Verin, $C^{28}H^{45}NO^8$. Dieselbe ist nicht krystallisirbar, aber das Hydro-

1) Ch. Soc. J. 1878, I, 338.

Digitized by Google

chlorid, wie das Sulfat lässt sich in Krystallen erhalten. 2) Cevadin (Merk's Veratrin), $C^{32}H^{49}NO^9$. Verseift gibt es Methylcrotonsäure (identisch mit Pelletier's und Caventou's Cevadinsäure) und Cevin, $C^{27}H^{43}NO^8$. 3) Eine amorphe Base, welche keine krystallisirbaren Salze bildet, beim Verseifen Cevadinsäure liefert. Sie besitzt die Formel $C^{34}H^{53}NO^8$. Diese Base ähnelt Weigelin's Sabadillin, ist aber in mehreren Beziehungen davon verschieden. W. und L. nennen diese Cevadillin.

Fast alle diese Alkaloïde geben mit Schwefelsäure Farbenreactionen, welche aber nicht näher beschrieben sind.

O. Hesse[1]) gibt für die Alkaloïde des Sabadillsamens folgende Formeln: Sabadillin, $C^{21}H^{35}NO^7$, Sabatrin, $C^{26}H^{45}NO^9$ und Veratrin, $C^{32}H^{51}NO^9$.

Weitere Alkaloïde.

G. Fraude[2]) hat aus der Rinde von Aspidosperma Quebracho ein Alkaloïd isolirt, das **Aspidospermin,** $C^{22}H^{28}N^2O^2$ oder $C^{22}H^{30}N^2O^2$. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Kleine, weisse, prismatische Krystalle vom Schmp. 205—206°. Die Lösungen besitzen bittern Geschmack. Platinsalz, $Pt(C^{22}H^{31}N^2O^2)^2Cl^6$ oder $Pt(C^{22}H^{29}N^2O^2)^2Cl^6$, krystallinisch.

Tichborne[3]). Salicylsaures **Atropin.**

Aus **Berberin** erhielt H. Weidel[4]) bei Oxydation mit Salpetersäure die Berberonsäure, $C^8H^5NO^6$. Messbare Krystalle; Salze ebenfalls krystallinisch. Liefert bei Destillation des Kalksalzes Pyridin; scheint also eine Pyridintricarbonsäure zu sein.

Phosphorsaures Berberin, $C^{20}H^{17}NO^4 \cdot 7PO^4H^3 \cdot 4H^2O$, kann nach H. B. Parsons und Th. J. Wrampelmeier[5]) in prismatischen Krystallen erhalten werden. In Alkohol löslich.

Caffeïn stellte Greene[6]) aus Guarana mit 5 procentiger Ausbeute dar.

Alkaloïde der **Calabarbohne.** (A. Poehl)[7]). Untersch. von **Calabarin** und **Eserin.**

In der sogen. **Chininblume,** einer Gentianee, scheint nach Beckert[8]) ein Alkaloïd enthalten zu sein.

1) Ann. Ch. **192,** 186.
2) Berl. Ber. **11,** 2189.
3) Ph. Z. Russl. **17,** 307 nach Amer. J. of Pharm. — Arch. Pharm. [3] **12,** 366.
4) Wien. Anz. 1878, 112.
5) Arch. Pharm. [3] **13,** 555.
6) Ph. Z. Russl. **17,** 78.
7) Ph. Z. Russl. **17,** 385.
8) Arch. Pharm. [3] **12,** 185 nach Amer. J. of Pharm. 1877, 40.

Digitized by Google

Curarin. (Th. Sachs)[1]). — Die Preyer'sche Darstellung des Curarins[2]) ist unausführbar, weil Curare an absolutem Alkohol nur geringe Spuren löslicher Substanz abgibt. — Das Curare enthält etwa 75 pCt. in kaltem Wasser löslicher Bestandtheile. — Die Preyer'sche Platinverbindung ist ihrer raschen Zersetzbarkeit wegen zur Analyse durchaus ungeeignet; ebenso die Goldverbindung. — Die aus der Analyse des gefällten pikrinsauren Curarins abgeleitete Formel des Curarins ist $NC^{36}H^{35}$. — Curarin gibt mit Schwefelsäure rothe Färbung. Findet sich im Curare an Schwefelsäure gebunden. — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind sehr unbeständig und nicht krystallisirbar. (Bez. d. Uebrigen vgl. die Abhandlung.)

Jobert[3]), Darstellung des Curare.

Obulin und Schlagdenhauffen[4]) haben aus Angosturarinde ein Alkaloïd, **Cusparin,** isolirt. Weisse, nadelförmige Krystalle. Der Bitterstoff ist ein Harz; ausserdem ist noch ein ätherisches Oel vorhanden.

Nach Th. Husemann[5]) ist das **Alkaloïd der Ditarinde** (Ditamin von Jobst und Hesse) zuerst von A. Scharlée[6]) als **Ditaïn** beschrieben worden.

In der **Ditarinde** (von Alstonia sive Echites scholaris) ist nach E. Harnack[7]) nur ein Alkaloïd enthalten, das Ditaïn. (Jobst und Hesse[8]) hatten Echitamin und Ditamin unterschieden).

Das **Ditaïn** ist ein basisches Glycosid. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin, Aether und Petroleumäther auf; die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Es ist krystallinisch. Das salzsaure Salz, $C^{22}H^{30}N^{2}O^{4} \cdot HCl$, bildet Nadeln oder Säulen, die unter Zersetzung schmelzen und beim Erhitzen mit Alkali aromatischen Geruch (nach Dimethylanilin?) verbreiten. — Bezüglich der Zersetzungsprodukte wurden bestimmte Resultate nicht erhalten.

Zwei neue Pflanzenalkaloïde. F. v. Müller und L. Rummel[9]) Die Rinde von Alstonia Constricta gibt beim Ausziehen mit Alkohol und Salzsäure, Neutralisiren des Auszugs mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Aether und Ab-

1) Ann. Ch. **191,** 254.
2) Zeitschr. Ch. **8,** 381; J. pr. Ch. **98,** 228.
3) Compt. rend. **86,** 121.
4) Arch. Pharm. [3] **18,** 78 aus Rép. de Pharm. Mai 1877, 277.
5) Arch. Pharm. [3] **12,** 438.
6) Geneeskundig Tijdschr. vor Nederl. Indië, Deel X, (1863) p. 209.
7) Berl. Ber. **11,** 2004. Bemerkungen von O. Hesse, Berl. Ber. **11,** 2234.
8) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 394.
9) Ch. Soc. J. 1879, 31. Bemerkungen hiezu von O. Hesse, Berl. Ber. **11,** 2234.

Digitized by Google

dampfen der ätherischen Lösung **Alstonin** als orangegelbe, brüchige, sehr bittere, unter 100° schmelzende Masse, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, wenig in Wasser löslich. Alle Lösungen zeigen stark blaue Fluorescenz, welche weder durch Säuren, noch Alkalien beeinflusst wird. Die Lösung ist schwach alkalisch, bildet Salze, reagirt mit den gewöhnlichen Alkaloïd-Reagentien. Alstonia löst sich in Salpetersäure mit rother Farbe.

Duboisin, ein flüchtiges, in den Zweigen und Blättern von Duboisia myoporoides, und wahrscheinlich mit Staiger's Piturin identisches Alkaloïd. Es wird dem Nicotin analog gewonnen, ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser und besitzt einen starken narkotischen Geruch, löst sich in Aether, Alkohol und Wasser und fällt Eisensalze.

Das Duboisin, ein dem Atropin chemisch und physiologisch ähnliches Alkaloïd, haben A. W. Gerrard[1]) und A. Petit[2]) aus Duboisia myoporoides isolirt.

Reaction auf **Elaterin.** (D. Lindo)[3]).

Tanret[4]) bespricht die Darstellung des krystallisirten **Ergotinins**[5]). Er gibt ihm die Formel $C^{35}H^{40}N^4O^6$. Chlorhydrat, $C^{35}H^{40}N^4O^6 \cdot HCl$; Bromhydrat: $C^{35}H^{40}N^4O^6 \cdot HBr$, beide amorph. Sulfat und Lactat sind krystallinisch.

Pereirorinde. (O. Hesse[6]). **Geissospermin.**

Physiologische Wirkung der **Pao-Pereira**[7]) (Geissospermum laevum Baillon). (Bochefontaine und de Freitas)[8]).

Nachweis des **Gelsemin's.** (Dragendorff)[9]).

Gelsemium. (Robbin's[10]) Gelsemiumsäure ist mit Aesculin identisch. Das alkaloïdartige Gelsemin ist eine harzartige Masse, die ebensowenig, wie die Salze, krystallisirt.

Battandier[11]) hat aus Heliotropium ein weisses, krystallinisches Alkaloïd, das **Heliotropin,** isolirt. Klinorhombische Blättchen, bitter, in Wasser und Säure leicht löslich. Schmilzt und verflüchtigt sich theilweise. Das Sulfat und Chlorid krystallisiren nicht, sind aber giftig.

---

1) Ph. Z. Russl. **17**, 402, mitgetheilt von J. Skopzynski.
2) Ibid.
3) Ch. News **37**, 35.
4) Compt. rend. **86**, 888. Die angegebenen %-Zahlen scheinen unrichtig zu sein.) Arch. Pharm. [3] **13**, 77, 225.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 540.
6) Monit. scient. [3] **8**, 427. Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 427.
7) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 531.
8) Arch. Pharm. [3] **12**, 567 nach Rép. de Pharm. 1877, 557.
9) Arch. Pharm. [3] **12**, 200.
10) Arch. Pharm. [3] **12**, 374.
11) Arch. Pharm. [3] **12**, 80 nach Rép. de Pharm. 1876, Nr. 24, pag. 739. Ph. Z. Russl. **17**, 299.

Digitized by Google

In der Loturrinde (von Symplocos racemosa) hat O. Hesse[1]) drei Alkaloïde nachgewiesen: das Loturin, Colloturin und Loturidin. — Das Loturin krystallisirt aus Aether oder Alkohol in glänzenden, oft sehr langen, glatten Prismen; es löst sich leicht auch in Aceton und Chloroform, nicht in Wasser, Ammoniak und Natronlauge; Fe^2Cl^6 färbt die Lösungen nicht. Schmilzt bei 243°, sublimirt aber zum Theil schon einige Grade tiefer in farblosen Prismen. (Bez. der weiteren Eigenschaften und der in reichlicher Menge beschriebenen Salze vgl. die Abhandl.) — Colloturin scheidet sich aus Alkohol in langen, glänzenden Prismen, aus Aether in körnigen Krystallen ab. Sublimirt bei 234°. — Das Loturidin ist amorph. — Die Lösungen der Salze dieser 3 Alkaloïde zeigen blauviolette Fluorescenz. — Winckler's Californin scheint die essigsauren Salze der 3 Basen enthalten zu haben.

Nicotin, Nicotinsäure. R. Laiblin[2]).)

Tanret[3]), **Pelletierin** (aus der Rinde des Granatbaumes). Verfasser beschreibt die Darstellung und Eigenschaften desselben. Zusammensetzung: $C^8H^{13}NO$. Chlorhydrat: $C^8H^{13}NOHCl$. Sulfat: $(C^8H^{13}NO)^2 \cdot SO^4H^2$. — Das Pelletierin ist flüssig, unzersetzt flüchtig und siedet bei 180—185°. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts. Dampfdichte: 4,66 (berechnet 4,81).

Gerrard[4]) hat eine Reihe von Salzen des **Pilocarpins** dargestellt. Besonders gut gelingt die Darstellung des Nitrates, das in kaltem Alkohol kaum, ziemlich leicht aber in kochendem löslich ist. Weisse, tafelförmige Krystalle. Die wässerige, alkalisch gemachte Lösung gibt an Chloroform reines Pilocarpin ab. — Chlorid, Sulfat, Acetat zerfliesslich, Phosphat und Bromid gut ausgeprägt.

Petit[5]), Darstellung des salpeters. Pilocarpins. Gibt mit Goldchlorid nadelförmigen Niederschlag und mit Platinchlorid prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle.

Nachweis des Pilocarpins. (Dragendorff[6]).)

Solanin ist nach G. Martin[7]) in der Wurzel von Scopolia japonica enthalten; Evodia glauca enthält **Berberin.**

Nachweis des **Taxins.** (Dragendorff)[8]).

1) Berl. Ber. **11**, 1542, wo auch das Geschichtliche nachzusehen.
2) Monit. scient. [3] 8, 683. Vergl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 531.
3) Compt. rend. **86**, 1270; **87**, 358.
4) Arch. Pharm. [3], **12**, 284 nach New Remedies, Nov. 1876, 331. Ph. Z. Russl. **17**, 302. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 395.
5) Arch. Pharm. [3], **18**, 76 aus Rép. de Pharm. Aug. 1877, 484.
6) Arch. Pharm. [3], **12**, 200.
7) Arch. Pharm. [3] **18**, 336, 337.
8) Arch. Pharm. [3] **12**, 200.

Dragendorff[1]) empfiehlt die Darstellung von **Theobromin** aus Cacaoschalen; bespricht die Murexidreaction und die Löslichkeitsverhältnisse.

Neutrale Verbindungen.

Im „**Cynanchol**[2]) unterscheidet O. Hesse[3]) jetzt **Cynanchocerin** und **Cynanchin**, die von **Echicerin** und **Echitin** verschieden sind. Das Cynanchocerin krystallisirt in lanzettförmigen Nadeln und in Warzen vom Schmp. 143—146°, dhs Cynanchin in Blättchen vom Schmp. 148—149°. (Bez. des Uebrigen vgl. die Abh.)

Aus der **Wurzel der Erdbeerpflanze** (Fragaria vesca) isolirte T. L. Phipson[4]) mehrere Verbindungen sehr ähnlich den analogen in der Cinchonarinde vorkommenden, nämlich ein Tannin, sehr hell gelb, löslich in Wasser und Alkohol und verdünnter Salzsäure. Mit mehr Salzsäure geht es eine unlösliche Verbindung ein, mit Alkalien schlägt es violette Flocken nieder. Mit Eisensalzen gibt es eine grüne Farbe.

Erdbeerwurzeln wurden mit 5procentiger Salzsäure ausgezogen und die Lösung gekocht, wobei sich ein rothbrauner Niederschlag als amorphes Pulver absetzte, stark electrisch durch Reibung, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in Kalilösung mit schöner rothvioletter Farbe. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure, nicht aber in Salzsäure, gibt ein hochgelbes Nitroproduct mit Salpetersäure. Schmelzendes Kali bildet ein wenig Protocatechusäure. Phipson schlägt für die anscheinend nicht im reinen Zustande erhaltene Substanz den Namen **Fragazin** vor.

Beim Behandeln mit siedender Salzsäure verbreitet sich ein starker Geruch nach Cedernöl, während Cinchonaaufguss einen Spermacetigeruch gibt. Phipson weist darauf hin, dass sowohl Cedernöl wie Spermaceti 32 Atome Kohlenstoff enthalten. Dem Fragazin gibt er die Formel $C^{26}H^{20}O^{8}$ (?).

C. Etti[5]), das malabrische Kinogummi. Es besteht wesentlich aus **Kinoïn** und einem Anhydrid desselben, dem Kinoroth. — Das Kinoïn, $C^{14}H^{12}O^{6}$, krystallisirt in farblosen, deutlich ausgebildeten Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht, in Weingeist sehr leicht löslich sind. Aether nimmt

---

1) Arch. Pharm. [3] **18**, 1.
2) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 398.
3) Ann. Ch. **192**, 182.
4) Ch. News **38**, 135.
5) Berl. Ber. **11**, 1879.

Digitized by Google

weniger davon auf. Fällt Leim nicht; mit Fe^2Cl^6 rothe Färbung. Beim Trocknen (bei 120—130°) gibt es Wasser ab und färbt sich roth: es geht in das erwähnte Kinoroth, $C^{28}H^{22}O^{11}$, über. Die Lösungen dieses Körpers werden durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt und fällen Leim. Er ist in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich, löst sich in Alkohol und wird durch Säuren unverändert gefällt. Auf 160—170° erhitzt, schmilzt es und gibt Wasser ab. Es geht in das zweite Anhydrid $C^{28}H^{20}O^{10}$ über. (Den nämlichen Zweck erreicht man durch Kochen mit Säuren.) Das zweite Anhydrid fällt Leim, ist roth und amorph. — Beim Erhitzen mit concentr. Salzsäure wird das Kinoïn in Chlormethyl, Gallussäure [1]) und Brenzcatechin gespalten.

Xanthoxyloin. O. Witte [2]) hat aus der Rinde von Xanthoxylum fraxineum Willd. einen harzähnlichen Bitterstoff isolirt, das Xanthoxyloïn, $C^{14}H^{14}O^4$. Neutrale monokline Prismen vom Schmp. 131—131,5°, die schon bei 105° zu sublimiren beginnen. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die Krystalle sind löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther, unlöslich in Wasser. — Bromverbindung: $C^{14}H^{13}BrO^4$.

Die giftigen **Bestandtheile von Urechites suberecta,** einer in Jamaica sehr häufigen Pflanze, beschreibt J. J. Bowrey [3]). Die Blätter der Pflanze sind intensiv bitter und sehr sauer, und bewirken, auf die Zunge gebracht, ein Gefühl, als ob dieselbe geschwollen und in Blasen gezogen sei, obwohl dieselbe nicht sichtbar afficirt ist. Das Pulver der Blätter reizt heftig zum Niessen, und soll früher häufig zu Vergiftungen gedient haben. Verfasser isolirt daraus drei physiologisch sehr active Substanzen **Urechitoxin, amorphes Urechitoxin** und **Urechitin.** Urechitoxin ist stickstofffrei, die Analyse entspricht der Formel $C^{13}H^{20}O^5$. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, vierseitigen Prismen, aus Wasser in scharfen Nadeln. Die Lösungen sind so bitter, dass 0,5 Cub. Cent. einer Lösung 1 : 1000000 noch einen ausgeprägten Geschmack besitzt. In kaltem Wasser ist es löslich 1 in 1500, leichter in siedendem; 965 Theile Alkohol von 10 Vol. Procenten und 1.4 von 80 Vol. Procenten lösen 1 Theil Urechitoxin. Aether löst es im Verhältniss 1 : 565, Eisessig sehr leicht. Rasch auf 170° bis 180° erhitzt, schmilzt es ohne Veränderung; geschieht die Wärmeerhöhung langsam so wird es permanent amorph.

In concentrirter kalter Salzsäure löst es sich leicht, farblos. Die

1) Die Gallussäure zeigte den Schmp. 232°; Präparate verschiedener Abstammung zeigten 222—232 —240°. Dibromgallussäure, Schmp. 150°. Pyrogallol 131°.

2) Arch. Pharm. [3] **12**, 283 nach der Inauguraldissertation.

3) Ch. Soc. J. 1878, 252.

Digitized by Google

Flüssigkeit wird bald gelb und setzt Krystalle von Urechit**oxetin**, $C^{44}H^{58}O^{6}$ ab, mit gleichzeitiger Bildung von Glycose. Urechitoxetin ist physiologisch inactiv.

Schwefelsäurehydrat löst das Urechitoxin leicht zu einer hell orangegelben Flüssigkeit auf, welche, besonders beim Erwärmen, roth, carmin, violett und purpurfarben wird. Farbenreactionen resultiren auch mit salpetersauren, salpetrigsauren, chlorsauren Salzen, Chlorkalk, Brom und Jod.

Urechitin krystallisirt in langen vierseitigen Prismen, 6 p. C. Wasser enthaltend. Zusammensetzung $C^{28}H^{42}O^{8}$. 1 Theil löst sich in 35 absoluten Alkohols, 227 Aether, 140 Amylalkohol, 466 Benzol, 2.7 Chloroform. Gibt Farbenreactionen denen des Urechitoxins ähnlich.

Farbstoffe.

W. Thörner[1]) hat aus **Agaricus atrotomentosus** (Sammtfuss) einen **chinonartigen Farbstoff** isolirt, wahrscheinlich ein Dioxychinon $C^{11}H^{6}\cdot O^{2}\cdot (OH)^{2}$. Dunkelbraune, metallglänzende Blättchen, die sich in Eisessig oder kochendem Alkohol mit weinrother, in Alkalien mit grüngelber Farbe lösen. Er ist löslich in Aether, unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol, Chloroform und CS^{2}. Wird aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt. Schmilzt unter Verkohlung über der Thermometergrenze; sublimirt sehr schwer in mikroskopischen gelben Tafeln. Setzt man zur alkoholischen Lösung in sehr geringer Menge ein Alkali oder am besten Ammoniak, so nimmt die anfänglich rothe Flüssigkeit eine prachtvoll violette Farbe an, und es krystallisiren beim Verdunsten kleine grüne Nadeln aus. Zinkstaub scheint die alkalische Lösung zu reduciren. — Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht ein Diacetat $C^{11}H^{6}O^{2}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$. Rothgelbe, scheinbar rhombische Tafeln und Blättchen vom Schmp. 238—240°. — Aus Agar. atrot. hat Th. auch basische Körper erhalten, ebenso aus Ag. bulbosus und Ag. integer; in letzteren fand sich auch in grosser Menge Mannit.

C. Etti, **Bixin** [2]). E. hat nun 3 Farbstoffe isolirt: — Bixin in krystallisirter Form (aus den Na-verbindungen, 2) sog. amorphes Bixin; 3) eine dunkelrothe, bei gewöhnlicher Temperatur weiche, harzartige Substanz. — Das Bixin hat (bei 110—120° getrocknet) die Zusammensetzung $C^{28}H^{34}O^{5}$. Es ist von

1) Berl. Ber. 11, 533. 1878, 29. Berl. Ber. 11, 864. Vgl.
2) Wien. Ber. 77, II, 141. Wien. Anz. Jahresb. f. r. Ch. 1874, 509.

Digitized by Google

dunkelrother Farbe mit einem Stiche ins Violette, und zeigt Metallglanz. Schmilzt bei 175—176°; verkohlt bei höherer Temperatur. Es knirscht beim Reiben und wird electrisch. In Wasser ist es unlöslich, äusserst wenig in Aether, in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig ebenfalls nur schwer löslich. Chloroform und kochender Alkohol nehmen mehr davon auf. Verändert sich an der Luft nicht. — Mononatriumsalz, $C^{28}H^{33}NaO^5 \cdot 2H^2O$, dunkelkupferrothe Krystallmasse, in wässerigem Weingeist leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. In Wasser löst sie sich nicht vollständig. Conc. Sodalösung scheidet aus der trüben Lösung das Salz wieder ab. — Dinatriumsalz, $C^{28}H^{32}Na^2O^5 \cdot 2H^2O$, harzartige Masse, die getrocknet und zerrieben, ein dunkelkupferrothes Pulver darstellt; durch Sodalösung aus wässeriger Lösung fällbar. — Kaliumsalze, $C^{28}H^{33}KO^5 \cdot 2H^2O$ und $C^{28}H^{32}K^2O^5 \cdot 2H^2O$, den Natriumverbindungen analog und ähnlich. — Mit Ammoniak bildet das Bixin ebenfalls krystallinische Verbindungen, dagegen mit Calcium und Barium in Wasser und Weingeist unlösliche, amorphe Niederschläge.

Durch conc. SO^4H^2 wird Bixin kornblumenblau gefärbt; verdünnt man mit H^2O, so fällt ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag. — Conc. NO^3H greift heftig an, färbt dunkelviolett und oxydirt allmählich hauptsächlich zu Oxalsäure. — Eine wässerige Bixinnatriumlösung lieferte mit $KMnO^4$ erhitzt, ebenfalls Oxalsäure als Hauptproduct. — Schmelzendes KOH, ebenso Acetylchlorid lieferten unerquickliche Producte. — Bixin reducirt die Fehling'sche Lösung. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam entstand eine Verbindung $C^{28}H^{40}O^7$, eine dickliche, lackartig eintrocknende Substanz. In Wasser und in Weingeist löslich, in trockenem Zustand amorph. In der Lösung der Ammoniakverbindung entstehen durch $BaCl^2$, $CaCl^2$ und $Pb(C^2H^3O^2)^2$ amorphe Niederschläge. — Ebenso fand mit JH Reduction statt; unter andern entsteht eine Verbindung $C^{28}H^{40}O^4$. — Bei Reduction mit Zinkstaub entstanden m-Xylol und m-Aethyltoluol neben andern Kohlenwasserstoffen.

Das amorphe Bixin scheint ein Gemenge mehrerer durch Oxydation aus dem krystallisirten Farbstoffe entstandener Harze zu sein.

Chlorophyll. Nach R. Sachsse [1]) erhält man bei Einwirkung von Natrium auf die Benzinlösung des Chlorophylls einen grünen, in Wasser löslichen Körper, der dem Chlorophyll noch sehr nahe steht, zufolge seiner optischen und chemischen Eigenschaften aber nicht mehr unverändertes Chlorophyll ist. Durch Behandlung dieser Substanz mit Salzsäure erhält man neben

---

1) C.Bl. 1878, 121 aus Sitzungsbericht d. naturf. Ges. zu Leipzig.

Digitized by Google

einem in Wasser unlöslichen, braungelben Farbstoffe ein in Wasser lösliches glycosidähnliches Product, d. h. eine Substanz, die bei weiterem Kochen mit Salzsäure einen in vielen Punkten der Dextrose ähnlichen Körper liefert.

Beim Behandeln mit Zinkstaub wird, nach A. H. Church [1]), braunes, oxydirtes Chlorophyll wieder intensiv grün und zeigt dann die rothe Fluorescenz und das Absorptionsspectrum des reinen Chlorophylls. Das zinkhaltige grüne Product, im Wasserstoffstrome destillirt, lieferte ungefähr 30 Procent eines öligen Destillates, von welchem ein Theil beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. In Aether löst sich dasselbe mit blauer Fluorescenz. Es scheint ein Gemische von mindestens drei Kohlenwasserstoffen (?) zu sein.

Mitchell [2]) wiederholt die Untersuchungen von Wartha [3]) über **Lackmus** und erhielt wesentlich dieselben Resultate, nur konnte er aus den verschiedenen, aus Amerika und aus Frankreich bezogenen Sorten, keinen Indigo abscheiden.

M. Kuhara [4]) beschreibt den **Rothen Farbstoff von Lithospermum Erythrorhizon** und dessen Reactionen. Er wird aus der Wurzel durch Ausziehen mit Alkohol, Abdampfen der angesäuerten alkoholischen Lösung, Fällen mit Bleiessiglösung und Zersetzen des Niederschlags mittelst Schwefelwasserstoff erhalten, und bildet eine dunkle, nicht krystallisirbare, harzige Masse, welche das Licht metallischgrün reflectirt. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Terpentinöl, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff, nicht aber in Wasser, erweicht bei 95°, und verflüchtigt sich dann theilweise in rothen Dämpfen. Die alkoholische Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt, durch Säuren roth, und gibt mit Metallsalzen verschiedene Farbenreactionen und Niederschläge. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{30}O^{10}$, die der Barytverbindung $C^{20}H^{28}BaO^{10}$. Mit Brom gibt es $C^{20}H^{25}Br^{5}O^{10}$ und mit Chlor $C^{20}H^{28}Cl^{2}O^{10}$.

E. Varennes [5]), Darstellung des **Oenolins.**

A. Gautier [6]) hat die **Farbstoffe von Roussillon-Trauben** (carignane und grenache) untersucht. Er erhielt aus ersteren 2 Farbstoffe, darunter einen eisenhaltigen (Mulder's Oenocyanin). Er gibt ihnen die Formeln $C^{21}H^{20}O^{10}$ und $C^{63}H^{60}FeN^{2}O^{30}$. Aus den

1) Ch. News **38**, 168.
2) Arch. Pharm. [3], **12**, 364 aus The Amer. Chemist. 1876, 460.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 401.
4) Ch. Soc. J. 1879, I, 22.
5) Bull. soc. chim. **29**, 109.
6) Compt. rend. **86**, 1507; **87**, 64. Bemerkung von Maumené, Compt. rend. **86**, 1560; Bull. soc. chim. **30**, 100.

Digitized by Google

grenache erhielt er einen Farbstoff von der Formel $C^{23}H^{22}O^{10}$. Alles sind rothviolette Pulver. (Ein ähnliches von der Formel $C^{20}H^{20}O^{10}$ hat Glénard aus dem gamay erhalten.)

J. Erdmann [1]), über die Veränderlichkeit des **Rothweinfarbstoffes.**

Wiesner, Nachweisung der Holzsubstanz mittelst Phloroglucin [2]). Bemerkungen hiezu von A. Kielmeyer [3]) und R. v. Wagner [4]). Nach einer weitern Mittheilung von Wiesner und Ambronn [5]) ist Höhnel's Xylophilin [6]) ein Gemenge von Phloroglucin mit etwas Brenzcatechin.

Aetherische Oele; Harze.

Dragendorff [7]), Nachweis und Reactionen **ätherischer Oele.**

E. Hirschsohn [8]), Beiträge zur Chemie der wichtigeren **Gummiharze, Harze und Balsame.**

G. Ciamician [9]), **Harze und Harzsäuren.**

Bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf ein **Ammoniakgummiharz** aus Marokko erhielt G. Goldschmiedt [10]) neben Resorcin eine neue **Säure** der Formel $C^{10}H^{10}O^{6}$. Pulverige, krystallinische Substanz (scheinbar octaedrisch); schmilzt bei 265° unter Schwärzung, ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid prachtvoll rothe Färbung, mit Stich ins Violette. — Silbersalz, weisser, flockiger Niederschlag, $C^{10}H^{8}O^{6}Ag^{2}$.

Bei Destillation von **Elemiharz** über Zinkstaub erhielt G. Ciamician [11]): Toluol, m- und p-Aethylmethylbenzol und Aethylnaphtalin, dagegen nicht oder nur spurenweise Naphtalin und Methylanthracen.

In den Mutterlaugen des Amyrins ist nach E. Buri [12]) noch ein Harz gelöst, aus dem B. eine Harzsäure, die **Elemisäure** isolirt hat. Die Elemisäure, $C^{35}H^{56}O^{4}$, bildet kleine, farblose, glän-

1) Berl. Ber. **11**, 1870.
2) Dingl. pol. J. **227**, 397.
3) Dingl. pol. J. **228**, 584.
4) Dingl. pol. J. **228**, 173.
5) Wien. Anz. 1878, 13.
6) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 537.
7) Arch. Pharm. [3] **12**, 293.
8) Arch. Pharm. [3] **13**, 291, 514.
9) Berl. Ber. **11**, 269. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 538.
10) Wien. Anz. 1878, 35. Wien. Ber. **77**, II, 161. Berl. Ber. **11**, 850.
11) Wien. Anz. 1878, 79. Berl. Ber. **11**, 1348. Vrgl. Jahresb. 1877, 538 das Referat über Wien. Ber. **76**, II, 345.
12) Arch. Pharm. [3] **12**, 385. Vergl. Jahresber. f. r. Ch. 1876, 402.

Digitized by Google

zende Krystalle vom Schmp. 215°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether, Alkoholen, weniger in Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und ist schwach linksdrehend. Die Elemisäure treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. — Kaliumsalz, $C^{35}H^{55}KO^{4} \cdot 18H^{2}O$. Verfilzte Krystalle. Natriumsalz: ähnlich. Silbersalz, $C^{35}H^{55}AgO^{4}$, weisse, lockere Masse.

O. Hesse[1]), Bemerkungen über **Amyrin, Echiteïn** und **Icacin.** — Buri's[2]) Amyrin ist $C^{47}H^{78}O^{2}$, bez. $C^{47}H^{76}(OH^{2})$; Acetat $C^{47}H^{76}(OC^{2}H^{3}O)^{2}$. Die Bromverbindung sei ein Gemenge von 1 Mol. Tri- und 1 Mol. Tetrabromamyrin. — Echiteïn ist $C^{42}H^{70}O^{2}$, bez. $C^{47}H^{78}O^{2}$—$C^{5}H^{8}$. — Icacin ist $C^{47}H^{78}O$, bez. $C^{47}H^{77}$_OH.

Euphorbon, Schmp. 113—114°, ist nach O. Hesse[3]) $C^{15}H^{24}O$. Die Drehung ist nach H. bei 15° bei 4 p in Chloroform $[\alpha]_D = + 18{,}8$, in Aether ($\delta = 0{,}72$) $[\alpha]_D = + 11{,}7°$.

F. A. Flückiger[4]), **Gurjunharz**[5]).

D. Amato[6]) erhielt bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf **Olivil** (Schmp. 119—120°, aus Olivenbaumgummi) Jodmethyl neben einem andern, noch nicht näher studirten Producte.

Aus einer japanischen Zimmtrinde (wahrscheinlich von Cinnamomum Loureiri) erhielt G. Martin[7]) ein von dem Ol. Cinn. ceyl. und dem Zimmtcassiaöl verschiedenes **Zimmtöl.** Dreht etwas nach rechts.

Weitere Pflanzenstoffe.

Tresh[8]), **Capsaïcin**[9]). (Capsicin.)

O. Zander[10]) über die Samen von **Euphorbia Lathyris.**

Boussingault[11]), Zus. der Milch des **Kuhbaums** (Brosimum galactodendron.).

Mineralbestandtheile der Meerrettigwurzel (Cochlearia armoracia). L. Mutschler[12]).

Ueber die toxicologische Wirkung des Extractes der **Schirlingssamen.** (Bochefontaine und Mourrut[13]).)

1) Ann. Ch. **192**, 179.
2) Jahresber. f. r. Ch. 1876, 402.
3) Ann. Ch. **192**, 193.
4) Arch. Pharm. [3] **12**, 58.
5) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 538.
6) Gaz. ch. it. **8**, 83.
7) Arch. Pharm. [3] **13**, 337.
8) Arch. Pharm. [3] **12**, 77; **13**, 80, 81.
9) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 540.
10) Arch. Pharm. [3] **12**, 211.
11) Ann. chim. phys. [5] **15**, 180. Compt. rend. **87**, 277.
12) Landw. Vers. St. **23**, 75.
13) Compt. rend. **87**, 800.

Digitized by Google

Die Blüthen von **Ubyaea Schimperi**, Tschuking oder Zerechtit genannt, enthalten nach Dragendorff[1]) unter Anderm ätherisches Oel, Gerbsäure und spurenweise Bitterstoff. — Auch eine, **Kossala** genannte, Drogue wurde von D.[2]) untersucht.

C. Saint-Pierre und L. Magnien[3]), das **Reifen** der Trauben.

A. Roussille[4]), das Reifen der Oliven.

B. Corenwinder[5]), Zusammensetzung und Function der **Blätter**.

B. Corenwinder und G. Contamine[6]), Einfluss der Blätter auf die Bildung des Zuckers in den Rüben.

H. Ritthausen und H. Settegast[7]) geben auf Grund neuer, nach der Dumas'schen Methode vorgenommener Stickstoffbestimmungen einiger **Eiweisssubstanzen** folgende Formeln: **Conglutin**, $C^{80}H^{50}N^{10}O^{10}$; **Maisfibrin**, $C^{37}H^{59}N^{10}H^{11}$; **Legumin**, $C^{33}H^{54}N^{10}O^{11}$; **Haferlegumin**, $C^{33}H^{54}N^{10}O^{11}$.

J. Barbieri[8]) hat die von Ritthausen und von Th. Weyl angegebenen Methoden zur **Darstellung** der **Eiweisssubstanzen aus Pflanzensamen** geprüft. Er stellte sich die Eiweissstoffe aus Kürbissamen dar und analysirte dieselben; die Differenzen in der Elementarzusammensetzung fallen in die Fehlergrenzen. Beide Methoden wären also gleich empfehlenswerth, nur erlaubt die Weyl-sche Methode, die eiweissartigen Samenbestandtheile in Myosin und Vitellin zu trennen.

F. Sestini[9]), Bestimmung der Eiweisssubstanzen in Futtergewächsen.

E. Schulze[10]), **Eiweisszersetzung** in **Keimpflanzen**.

E. Schulze[11]), Bildung von schwefels. Salzen bei der Eiweisszersetzung in Keimpflanzen.

E. Schulze und J. Barbieri[12]), Gehalt der **Kartoffelknollen** an Eiweiss.

---

1) Arch. Pharm. [3] **12**, 116.
2) Arch. Pharm. [3] **12**, 193.
3) Compt. rend. **86**, 491.
4) Compt. rend. **86**, 610.
5) Compt. rend. **86**, 608. Ann. chim. phys. [5] **14**, 118.
6) Compt. rend. **87**, 221.
7) Pflüger's Arch. **16**, 299.
8) Berl. Ber. **11**, 1945. J. pr. Ch. **18**, 102.
9) Gaz. ch. it. **8**, 127.
10) Berl. Ber. **11**, 520.
11) Berl. Ber. **11**, 1234.
12) C.Bl. 1878, 6 aus Landw. Vers. St. **21**, 86.

Digitized by Google

Thierstoffe.

Cholesterin. — Bei Einwirkung von Anilin auf Cholesterinchlorid (in Röhren) entsteht nach Walitzky[1]) Cholesterilanilin, $C^{25}H^{41}$_NH_C^6H^5. Rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 187⁶. Die schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salze sind krystallinisch. — Das analog mit krystallisirtem Toluidin (Schmp. 45°) erhaltene Cholesteriltoluidin bildet rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 172°. Schwache Base; die schwefelsauren und salzsauren Salze werden durch siedendes Wasser und Alkohol vollständig zersetzt; das salpetersaure Salz ist beständiger. — α-Naphtylamin (Schmp. 50°) bildet eine bei 202° schmelzende kryst. Verbindung.

Ueber einige neutrale Oxydationsprodukte des Cholesterins berichtet P. Latschinoff[2]). — Bei Oxydation der essigsauren Cholesterinlösung mit $KMnO^4$ entstehen neben den Cholestensäuren noch neutrale Produkte, worunter sich ein Trioxycholesterin, $C^{25}H^{42}O^3$, zu befinden scheint. — Bei Oxydation von Cholesterinacetat wurde das dem Colophonium sehr ähnliche, bei 77° schmelzende Diacetin des Trioxycholesterins erhalten, $C^{25}H^{40}O(C^2H^3O^2)^2$. — Bei Oxydation des Cholesterins mit durch Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure entsteht ein neutraler, krystallinischer Körper, wohl Trioxycholesterinsalpetrigsäureester, $C^{25}H^{39}N^3O^6$.

Cholesterin: vgl. Phytosterin, pag. 486. Schulze[3]), zum Nachweis des Cholesterins.

J. Piccard[4]), **Cantharsäure, Cantharen.** — Cantharsäure krystallisirt orthorhombisch (Krystallbeschr.). — Kupfersalz, $Cu(C^{10}H^{11}O^4)^2$, kleine, blaue, schwer lösliche Nadeln. — Kaliumsalz: $C^{10}H^{11}O^4K$, durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Säure und KOH in Nadeln erhalten. — Aethyläther siedet bei ca. 300°. — Beim Erhitzen des Bariumsalzes entsteht, neben Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd, Cantharen (s. u.) und etwas Xylol; im Rückstande finden sich als Ba-salze Kohlensäure, Xylylsäure und eine nach Buttersäure riechende Säure. — Glatter erhält man das Cantharen (neben etwas Xylol) beim Erhitzen der Cantharsäure mit überschüssigem Aetzkalk. Das Cantharen, C^8H^{12}, siedet bei 134—135°, be-

1) Berl. Ber. **11**, 1937.
2) Berl. Ber. **11**, 1941.
3) Z. anal. Ch. **17**, 173.
4) Berl. Ber. **11**, 2120. Vrgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 541.

Digitized by Google

sitzt einen terpentin-campherartigen Geruch und oxydirt sich rasch an der Luft. Absorbirt Salzsäuregas. — P. hält die Cantharsäure für ein lactidartiges Anhydrid einer Diacantharsäure.

Ornithursäure, Ornithin. (W. Jaffé)[1]. Ornithursaures Calcium, $(C^{19}H^{19}N^2O^4)^2Ca$, scheidet sich beim Kochen der Mischung von ornithursaurem Ammoniak und $CaCl^2$ aus. Farblose, krystallinische Massen, in Wasser sehr schwer löslich, in Aether und Alkohol unlöslich. Bariumsalz, $(C^{19}H^{19}N^2O^4)^2Ba$, weisses Pulver, in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether unlöslich. — Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure zerfällt die Ornithursäure vollständig in Benzoësäure und Ornithin; wird aber das Kochen nur bis zu erfolgter Auflösung der Säure fortgesetzt, so entsteht als Zwischenprodukt das Monobenzoylornithin: $NH^2_C^5H^8O^2_NH_C^7H^5O$. Farblose, ausserordentlich zarte Nadeln; Schmp. 225—230°; in Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich, in Aether unlöslich. Mit Mineralsäuren bildet es Salze, aus deren conc. Lösung es durch Neutralisation oder Zusatz von essigsaurem Ammon gefällt wird; in überschüssigem Alkali löst es sich auf. Bei längerem Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Benzoësäure und Ornithin. — Ornithinnitrat, $C^5H^{12}N^2O^2 \cdot NO^3H$, bildet breite, farblose Krystallblättchen. Ein salpetersäurereicheres Salz wurde als syrupöse, schwerkrystallisirende Masse erhalten.

G. Ledderhose[2], **Chitin** und **Spaltungsprodukte.** Chitin wird durch conc. Salzsäure in Glycosamin und Essigsäure gespalten, wahrscheinlich nach der Gleichung: $C^{15}H^{26}N^2O^{10} + 3H^2O = 2C^6H^{13}NO^5 + 3C^2H^4O^2$.

Nach Guyot[3] ist im Schwalbenkoth ein krystallinisches Alkaloïd enthalten, das **Hirondelin.** Nadeln, in Alkohol löslich; bildet mit Säuren kryst. Salze.

Neue Base. Nach Ph. Schreiner[4] sind die sog. Charcot-schen Krystalle, die noch neuerdings von K. Huber[5] als Tyrosin angesprochen wurden, das phosphorsaure Salz einer organischen Basis. Die Krystalle des Phosphates (das bei 100° 3 Mol. H^2O abgibt und auf 1 At. Phosphor 2 At. Stickstoff enthält) stellen je gewölbtflächige Combinationen prismati-

1) Berl. Ber. **11**, 406. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 367.
2) Z. phys. Ch. **2**, 213. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 187.
3) Arch. Pharm. [3] **12**, 179 nach Rép. de Pharm. 1876, 614.
4) Ann. Ch. **194**, 68, wo auch die Literatur über diesen Gegenstand nachzusehen.
5) C.Bl. 1878, 310 aus Arch. d. Heilk. **18**, 485.

Digitized by Google

scher mit pyramidalen Formen dar, welche auch an Mineralien (Gyps) nicht selten vorkommen und an PO^4KH^2 und $PO^4(NH^4)^2H$ beobachtet sind. — Die wawellitartigen Krystalle der freien Basis zerfliessen an der Luft unter CO^2-Aufnahme. — Das salzs. Salz, $C^2H^5N \cdot HCl$, krystallisirt in luftbeständigen Prismen, die in Aether unlöslich, in Alkohol nahezu unlöslich, in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. — Platindoppelsalz: grosse, prismatische Krystalle. Golddoppelsalz, $C^2H^5N \cdot HCl \cdot AuCl^3$, goldgelbe Tafeln, in Aether, Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

F. Selmi[1]) hat seine Untersuchungen über die **Ptomaïne** oder **Cadaveralkaloïde** jetzt vorläufig zusammengestellt. — Neuerdings hat derselbe[2]) ein krystallisirbares giftiges Ptomaïn aus arsenhaltigen Leichen isolirt. — Ferner berichtet S.[3]) über ein phosphorhaltiges Zersetzungsprodukt von Leichentheilen und über den Nachweis der arsenigen Säure.

L. Brieger[4]), flüchtige Bestandtheile der **Fäces.**

W. Odermatt[5]), Zur Kenntniss der **Phenolbildung bei Fäulniss der Eiweisskörper.**

F. Schaffer[6]), über die Ausscheidung des dem Thierkörper zugeführten **Phenols.** — **Acetophenon** wird nach M. Nencki[7]) im Thierkörper zu Benzoësäure und Kohlensäure oxydirt und als Hippursäure abgeschieden.

Nach A. Destrem[8]) erhält man bei Destillation von **Cholalsäure** ($C^{24}H^{40}O^5$) über Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff der Formel $C^{24}H^{32}$. Beginnt bei 215° zu sieden; die Temperatur steigt dann bis 325°; die letzten Fractionen sind sehr zäh und es setzen sich im Hals der Retorte Kryställchen ab. — Kaliumpermanganat führt die Cholalsäure in verschiedene Oxydationsprodukte über, deren sauerstoffreichstes die Formel $C^{24}H^{36}O^{15}$ hat. (Nebenbei entsteht Oxalsäure und in Spuren Buttersäure). Die Säure $C^{24}H^{36}O^{15}$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether; bildet beim Verdunsten eine glasige Masse.

Cholsäure, Cholesterinsäure, Cholansäure. (H. Tappeiner)[9]). Bei Oxydation der Cholsäure (Cholalsäure nach Strecker) mit

1) Sulle ptomaïne od alcaloïdi cadaverici. Bologna. Auszug im Monit. scient. [3] 8, 499. Berl. Ber. **11**, 808.
2) Monit. scient. [3] 8, 1400 aus Reale acad. des Linceï t. II [3]. Transunti. Berl. Ber. **11**, 1838.
3) Berl. Ber. **11**, 1691 aus Acad. di Bologna [3] 8.
4) J. pr. Ch. **17**, 124. Vgl. Jahresber. f. r. Ch. 1877, 543.
5) J. pr. Ch. **18**, 249.
6) J. pr. Ch. **18**, 282.
7) J. pr. Ch. **18**, 288.
8) Compt. rend. **87**, 880.
9) Ann. Ch. **194**, 211.

Digitized by Google

Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstehen, abgesehen von einigen flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren: Cholesterinsäure, Stearinsäure, Laurinsäure und Cholansäure.

Die Cholesterinsäure, $C^{12}H^{16}O^{7}$, krystallisirt in Nadeln oder Prismen; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts, doch nur unbedeutend (8—10°). Gibt keine Gallensäurereaction. Sie ist dreibasisch. Die Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes $C^{12}H^{15}O^{7}Ag$ amorph. — Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kaliumhydroxyd erhält man einen Niederschlag, ein Gemenge von $C^{12}H^{13}O^{7}K^{3}$ mit etwas $C^{12}H^{14}O^{7}K^{2}$. Aehnlich verhält sich NaOH. — Calcium- und Bariumsalz sind in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Bei Anwendung der Carbonate wurden keine constanten Verbindungen, sondern Gemenge von 2 und 3 basischem Salz erhalten. Mittelst $Ba(OH)^{2}$ lässt sich ein in Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches Salz $(C^{12}H^{13}O^{7})^{2}Ba^{3}$ erhalten. Das Silbersalz, $C^{12}H^{13}O^{7}Ag^{3}$, wird aus ammoniakalischer Lösung der Säure als käsiger Niederschlag erhalten. Das Salz, $C^{12}H^{15}O^{7}Ag \cdot H^{2}O$, entsteht aus der Säure und Silbernitrat, bez. Acetat. In Alkohol leicht, in Wasser weniger leicht löslich; krystallisirt in rhomboedrischen Formen des hexagonalen Systems. — Beim Erhitzen der Cholesterinsäure über 100° geht sie unter Abgabe von Kohlensäure langsam in Brenzcholesterinsäure, $C^{11}H^{16}O^{5}$, über. Schneller erfolgt der Uebergang bei 198°. Die Cholesterinsäure schmilzt dabei zu einer bräunlichen, hygroskopischen Masse, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst und stark sauer reagirt. Die Brenzsäure schmilzt bei 108°. Dieselbe Zersetzung erleidet die Säure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure; doch geht hier die Zersetzung schliesslich weiter. Es entsteht eine flüchtige, der Essigsäure ähnliche Säure neben einer schwerer flüchtigen (mit 63 % C und 6,3 % H). — Die früher als Cholesterinsäure beschriebene Säure scheint ein Gemenge von Cholesterinsäure, und wahrscheinlich geringen Mengen von Nitroverbindungen gewesen zu sein. —

Die Cholansäure, $C^{20}H^{28}O^{6}$, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in feinen Prismen (aus rein wässerigen Lösungen der Salze fällt sie nur amorph, flockig). Sie schmilzt über 250° unter Zersetzung. Gibt keine Gallensäurereaction. Dreht die Polarisationsebene um 53° nach rechts. — Kaliumsalz, $C^{20}H^{26}O^{6}K^{2} \cdot C^{20}H^{25}O^{6}K^{3} \cdot 6H^{2}O$. Krystallisirt aus Wasser und Alkohol in feinen Nadeln. Ausserdem scheinen noch Salze mit geringerem Kalium-

Digitized by Google

gehalt zu existiren. — Bariumsalz, $C^{40}H^{51}O^{12}ba^{5} \cdot 5H^{2}O$. Weiss amorph; aus seiner Lösung in Wasser krystallisirt ein Salz $C^{40}H^{51}O^{12}ba^{5} \cdot 7H^{2}O$ in Krusten. Durch Einwirkung von Kohlensäure entsteht aus diesen ein Salz $(C^{20}H^{27}O^{6})^{2}Ba \cdot 2H^{2}O$; Nadeln in Wasser schwer löslich. — Bleisalz, $C^{40}H^{51}O^{12}pb^{5}$, amorpher Niederschlag. — Silbersalz, $C^{40}H^{51}O^{12}Ag^{5}$, käsiger Niederschlag. — Aethyläther, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten, $C^{20}H^{27}O^{6} \cdot C^{2}H^{5}$. — Gegen Salzsäure ist die Cholansäure sehr resistent. Salpetersäure führt sie in Choloïdansäure über.

H. Bayer[1]), über die **Gallensäuren der menschlichen Galle.** — Die menschliche Cholalsäure bildet Prismen von der Formel $C^{18}H^{28}O^{4}$. Beim Erhitzen derselben entstehen 2 verschiedene Dyslysine.

A. Casali[2]), Ueber die Gallensäuren und die (aus denselben entstehenden) Gallenpigmente.

Derselbe[3]), Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn.

R. Ultzmann[4]), Nachweis von **Gallenfarbstoffen** im Harn.

L. Disqué[5]), **Urobilin.** Maly's Urobilin ist kein reiner Körper. Durch weitere Reduction von Bilirubin oder Urobilin erhält man ein farbloses Produkt, das im Spectrum keinen Streifen mehr zeigt und bei der Behandlung mit Chloroform an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sich in Urobilin verwandelt.

C. Liebermann[6]), **Färbungen der Vogeleierschalen.** L. hält auf Grund spectroskopischer Vergleichung den grünen und blauen Farbstoff für identisch mit Gallenfarbstoff; über den rothbraunen Farbstoff behält er sich weitere Untersuchung vor. (Wicke[7]) hatte den grünen Farbstoff als Biliverdin, den braunen als Cholopyrrhin (Bilirubin) angesprochen.)

F. Hoppe-Seyler[8]), Weitere Mittheilungen über die Eigenschaften des **Blutfarbstoffs**: Oxyhämoglobin des Pferdeblutes; Zusammensetzung des Methämoglobin und seine Umwandlung zu Oxyhämoglobin.

F. Selmi[9]), Nachweis des Blutfarbstoffs.

R. Gscheidlen[10]), Darstellung von Blutkrystallen.

1) Z. phys. Ch. **2**, 358.
2) C.Bl. 1878, 598 aus La scienza applic. **1**, Nr. 6; Med. C.Bl. **16**, 583.
3) C.Bl. 1878, 601 aus La scienza applic. **1**, Nr. 6; Med. C.Bl. **16**, 584.
4) Z. anal. Ch. **17**, 523; aus C.Bl. f. med. Wiss. 1877, 831.
5) Z. phys. Ch. **2**, 259.
6) Berl. Ber. **11**, 606.
7) Göttinger gelehrte Anz. 1858, 314.
8) Z. phys. Ch. **2**, 149.
9) Berl. Ber. **11**, 1691.
10) Ph. Z. Russl. **17**, 563 aus Med. C.Bl.

Digitized by Google

L. Fredericq[1]), **Hämocyanin**, neuer Körper aus dem Blute von Octopus vulgaris. (Enthält viel Kupfer, das wahrscheinlich die Rolle des Eisens der Blutkörperchen übernommen hat).

Das **Retinapigment**[2]) **(Sehroth)** der Reptilien und Vögel ist nach S. Capranica[3]) leicht löslich in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, sowie in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es gibt eine charakteristische grünblaue Färbung mit Jod und eine schnell verschwindende Bläuung mit conc. Salpetersäure. Sowohl die Farbstofftröpfchen selbst, als auch ihre Lösungen sind sehr lichtempfindlich und entfärben sich am Lichte sehr rasch. C. hält das Retinapigment für identisch mit dem Luteïn des Eidotters.

P. Geddes[4]), Bildung von **Chlorophyll** im Thierreich (in den grünen Planarien). — Bemerkungen hiezu von de Quatrefages[5]).

M. Nencki[6]), Zersetzung des **Eiweisses durch schmelzendes Kali.** Es entstehen neben Peptonen: Leucin und Tyrosin, und durch weitere Einwirkung Fettsäuren, vorwiegend Valeriansäure. Gleichzeitig treten Indol und Skatol auf. Wird das Schmelzen lange fortgesetzt, so verringert sich die Menge der peptonartigen Materien; auch Leucin und Valeriansäure gehen in Buttersäure über; das Tyrosin wird vollständig zersetzt und statt dessen tritt Phenol auf.

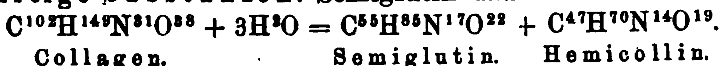
M. Nencki[7]), über den **chemischen Mechanismus der Fäulniss.**

S. Kohn[8]), über einige **Spaltungsprodukte der Eiweisskörper** (Bluteiweiss, Caseïn, Horn). Schliesst sich an die Arbeiten W. Knop's[9]) an.

Beim Zersetzen von **Wolle und Haaren** mit Barythydat erhielt P. Schützenberger[10]) ähnliche Resultate, wie für die andern Albuminoïde.

F. Hofmeister[11]), **Collagen.**

Bei Spaltung des **Leims** durch kochendes Wasser zerfällt er in zwei, in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene, peptonartige Substanzen: **Semiglutin** und **Hemicollin**:



$$C^{102}H^{149}N^{31}O^{38} + 3H^2O = C^{55}H^{85}N^{17}O^{22} + C^{47}H^{70}N^{14}O^{19}.$$

Collagen. Semiglutin. Hemicollin.

1) Compt. rend. **87**, 996.
2) Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 544.
3) Berl. Ber. **11**, 153 aus Atti dei Lincei [3] **1**, 175.
4) Compt. rend. **87**, 1095.
5) Compt. rend. **87**, 1096.
6) J. pr. Ch. **17**, 97.
7) J. pr. Ch. **17**, 105.
8) C.Bl. 1878, 297.
9) Jahresber. f. r. Ch. 1875, 409.
10) Compt. rend. **86**, 767. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1877, 542.
11) Z. phys. Ch. **2**, 299.

Digitized by Google

R. Herth[1]), die chemische Natur des **Peptons** und sein Verhältniss zum Eiweiss. H. nimmt an, die Peptonisirung des Eiweisses sei aufzufassen als die einfache Lösung einer Polymerisation.

A. Henninger[2]), über Peptone.

Vogel[3]), Wassergehalt des **Eiweisses**.

W. Leube[4]), Ausscheidung von Eiweiss im Harn des gesunden Menschen. (Bei gewissen Menschen normal).

Ch. Tanret[5]), Bestimmung des Albumins im Harn.

F. Hofmeister[6]), Verfahren zur völligen Abscheidung des Eiweisses aus thierischen Flüssigkeiten.

J. Béchamp[7]), Albumin in Hydroceleflüssigkeiten.

P. Picard[8]), Albuminoïde der Milz.

Eisenalbuminat. E. Holdermann[9]), J. Biel[10]).

A. Schmidt[11]), Untersuchungen über die Coagulation des Eiweisses.

Setschenoff[12]), Gerinnung des Hühnereiweisses im Vacuum.

Danilewsky[13]) hat sein bei Einw. von Kaliumhydroxyd auf Albumin bei niederer Temperatur erhaltenes **Protalbin** wieder in Albumin zurückverwandelt.

F. Hofmeister[14]), **Rückbildung von Eiweiss aus Pepton.**

G. Wälchli[15]), Fäulniss von **Elastin und Mucin.**

C. Kaufmann[16]), Zersetzung des **Blutes** durch Bacillus subtilis.

Setschenoff[17]), über die Bestandtheile des **Blutserums**, durch welche die Kohlensäureabsorption bedingt wird.

Mratschkowsky[18]), Gehalt des Serums der Grasfresser an PO^4Na^2H.

P. Bert[19]), über die Kohlensäure im Blut und den Geweben.

1) Wien. Ber. 78, II, 869.
2) Compt. rend. 86, 1413, 1464.
3) Münch. Ber. 1877, 285.
4) Z. anal. Ch. 17, 524 aus Virch. Arch. 72, 145.
5) Z. anal. Ch. 17, 525 aus C.Bl. f. med. Wiss. 1877, 493.
6) Z. phys. Ch. 2, 288.
7) Compt. rend. 87, 67.
8) Compt. rend. 87, 606.
9) Arch. Pharm. [3], 13, 149.
10) Ph. Z. Russl. 17, 193; Arch. Pharm. [3] 13, 550.
11) Ann. chim. phys. [5] 14, 134.
12) Berl. Ber. 11, 991.
13) Berl. Ber. 11, 1257.
14) Z. phys. Ch. 2, 206.
15) J. pr. Ch. 17, 71.
16) J. pr. Ch. 17, 79.
17) Berl. Ber. 11, 417.
18) Berl. Ber. 11, 420.
19) Compt. rend. 87, 628.

Digitized by Google

R. Maly[1]), über die Mittel zur Säurebildung im Organismus und über einige Verhältnisse des Blutserums.

Ch. Richet[2]), über die Säure des **Magensaftes.**

G. Musso[3]), über die Gegenwart von Sulfaten und Sulfocyanaten in der **Kuhmilch.**

A. Adam[4]), Milchanalyse. Bemerkungen von E. Marchand[5]).

Gährung; Fermente.

C. Krauch[6]), Beiträge zur Kenntniss der ungeformten **Fermente** im Pflanzenreich.

Gunning[7]), **Anaerobiose.** Bemerkungen von Pasteur[8]).

Pasteur[9]), Theorie der **Gährung**; im Anschlusse an eine von Berthelot veröffentlichte hinterlassene Arbeit von Claude Bernard[10]). Weitere Mittheilungen hierüber von L. Pasteur[11]), Berthelot[12]), Trécul[13]).

Gayon[14]), über durch Mucorineen bewirkte Gährung.

U. Gayon[15]), über die Inversion und Alkoholgährung des Zuckers in Folge von Schimmel. Bemerkungen hiezu von A. Trécul[16]), Pasteur[17]), A. Bèchamp[18]).

P. Miquel[19]), Anwesenheit eines Alkoholfermentes in der Luft.

A. Müntz[20]), intracelluläre Alkohol-Gährung der Pflanzen.

L. Bontroux[21]), Milchsäuregährung.

Ch. Richet[22]), Milchsäuregährung des Milchzuckers.

M. Baswitz[23]), zur Kenntniss der **Diastase.**

J. J. Coleman[24]) gibt eine lange Versuchsreihe, aus welcher

1) C.Bl. 1878, 56, 73. Monit. scient. [3] **8**, 42.
2) Compt. rend. **86**, 676. Vgl. Jahresb. f. r. Ch. 1876, 544.
3) Berl. Ber. **11**, 154.
4) Compt. rend. **87**, 290, 457.
5) Compt. rend. **87**, 425, 587.
6) Landw. Vers. St. **23**, 77.
7) Compt. rend. **87**, 31. J. pr. Ch. **17**, 266.
8) Compt. rend. **87**, 33.
9) Compt. rend. **87**, 125.
10) Monit. scient. [3] **8**, 1032, mitgetheilt von C. Blondeau; Compt. rend. **87**, 128.
11) Compt. rend. **87**, 185, 813, 1053, 1059.
12) Compt. rend. **87**, 188, 949.
13) Compt. rend. **87**, 1058.
14) Ann. chim. phys. [5] **14**, 258.
15) Compt. rend. **86**, 52.
16) Compt. rend. **86**, 54, 435.
17) Compt. rend. **86**, 56, 90.
18) Compt. rend. **86**, 355.
19) Compt. rend. **87**, 759.
20) Compt. rend. **86**, 49.
21) Compt. rend. **86**, 605.
22) Compt. rend. **86**, 550.
23) Berl. Ber. **11**, 1443.
24) Ch. News **37**, 177.

Digitized by Google

hervorgeht, dass Hoff'sches **Malzextract** und Bier ganz energisch auflösend auf stärkehaltige Substanzen, wie Brod, Kartoffeln etc. wirken.

M. Barth[1]), zur Kenntniss des **Invertins.** Bemerkungen hiezu von Ed. Donath[2]).

Barfoed[3]), **Fermentation des Dextrins.**

C. Naegeli und O. Loew[4]). Ueber die chemische Zusammensetzung der **Bierhefe.** (Gegen die Angabe, die Hefe enthalte weder Nucleïn, noch Lecithin, protestirt F. Hoppe-Seyler[5]).

Th. Schloesing und A. Müntz[6]). **Salpeterbildung** durch **organisirte Fermente.**

A. Pedler[7]), **Gift der Cobra.**

Lacerda[8]), über **Schlangengift.**

1) Berl. Ber. **11**, 474.
2) Berl. Ber. **11**, 1089.
3) Monit. scient. [3] **8**, 711 nach J. pr. Ch. **6**, 334. Vgl. Jahresb. 1873, 113.
4) Münch. Ber. Mai 1878; Ann. Ch. **193**, 322. J. pr. Ch. **17**, 403.
5) Z. phys. Ch. **2**, 427.
6) Compt. rend. **86**, 892.
7) R. Soc. Proc. **27**, 17.
8) Compt. rend. **87**, 1093.

Digitized by Google

Theoretische und physikalische Chemie.

Theoretisch-chemische Untersuchungen.

Ueber die Schwingungen der Materie und die Wellen des Aethers in der Theorie des Sehens, des Siedens und der chemischen Verbindungen. Favè [1]).

Systematik der chemischen Elemente. A. R. Newlands [2]).

Fr. Waechter [3]) macht auf einige Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente aufmerksam und gibt nachstehende Tabelle. Die Atomgewichte der in der dritten, vierten Columne u. s. f. stehenden Elemente berechnen sich aus denen der ersten durch Addition von 16 · x.

Valenz	a	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	x = 5	x = 6	x = 7	x = 8
Einwerthig	Fl	Cl	—	—	Br	—	—	J	—
Zweiwerthig	O	S	—	—	Se	—	—	Te	—
Dreiwerthig	N	P	—	—	As	—	—	Sb	—
Vierwerthig	C	Si	—	—	—	—	—	—	—
Dreiwerthig	Bo	Al	Y	—	—	Ce	—	—	Di
Zweiwerthig	Be	Mg	Ca	—	—	Sr	—	—	Ba
Einwerthig	Li	Na	K	—	—	Rb	—	—	Cs

Nach dem Verfasser ergibt sich: 1) Die Affinität der Elemente nimmt, vom Fluor bis zum Silicium, mit steigendem Atomgewichte und steigender Valenz ab; von da bis zum Cäsium nimmt sie wieder zu mit steigendem Atomgewichte und fallender Valenz. Es haben demnach die beiden Endglieder, Fluor und Cäsium, die stärksten, aber entgegengesetzten Affinitäten. 2) Die arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten zweier Elemente mit gleich intensiver, aber entgegengesetzter Affinität sind einander nahezu gleich, nämlich = 76. So z. B.:

$$\frac{Fl = 18{,}96 + Cs = 133{,}036}{2} = 75{,}998; \quad \frac{O = 16 + Ba = 137{,}466}{2} = 76{,}583.$$

3) Schmelz- und Siedepunkte der Elemente nehmen, soweit bekannt,

1) Compt. rend. **86**, 441, 524, 604; Pogg. Beibltt. **2**, 604.

2) Berl. Ber. **11**, 516.

3) Berl. Ber. **11**, 10; Pogg. Beibltt. **3**, 396.

Digitized by Google

vom Fluor bis zum Silicium mit steigendem Atomgewichte und steigender Valenz zu; von da bis zum Cäsium nehmen sie ab mit steigendem Atomgewichte und fallender Valenz. 4) Die specifischen Wärmen im festen Zustande der Elemente nehmen, soweit bekannt, mit steigendem Atomgewichte und steigender Valenz ab. Das specifische Gewicht im festen Zustande der Elemente ist bei correspondirenden (in einer Vertikalreihe stehenden) Atomgewichten um so grösser, je höher die Valenz; eine Ausnahme macht das Silicium. 6) Es nimmt daher die Affinität der negativen Metalloïde — Fluor bis Silicium — zu den eigentlichen Metallen mit steigendem Atomgewichte und steigender Valenz ab.

Ueber die **Zusammengesetztheit chemischer Elemente,** N. Lockyer [1]).

Ueber die **Gesetze der chemischen Umsetzungen,** John J. Hood [2]). Enthält Beschreibung einiger Versuche über die Raschheit des Verlaufs der Umsetzung von Eisenoxydulsalzen mit $KClO^3$ bei Gegenwart von Säure und bei wechselnden Temperaturen.

C. J. Lodge [3]) macht einen Vorschlag der Vereinfachung der Structurformeln, worauf verwiesen sei.

Die **Geschwindigkeit der Molecüle,** Fr. Wächter [4]).

J. Puluj [5]) berichtet »Ueber die **Reibung der Dämpfe**“. Reibungsversuche mit schwingenden Scheiben bestätigen auch für Dämpfe das Gesetz der Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke bis zur Sättigungsgränze und das Gesetz der Proportionalität derselben mit der absoluten Temperatur, welches letztere Gesetz von A. v. Obermeyer und dem Verfasser für leichter compressible Gase experimentell nachgewiesen wurde. Für Aetherdampf ergab die Rechnung innerhalb des Temperaturintervalles 7.2—36.5° C.

$$\eta = 0.0000689\,(1+0.0041575t)^{0.94}.$$

Die Versuche wurden mit sieben Dämpfen ausgeführt, für dieselben die mittleren Weglängen berechnet und mit den von Dulong bestimmten Brechungsexponenten verglichen. Es bestätigt sich auch bei Dämpfen die merkwürdige Beziehung, auf welche Stefan hingewiesen hat, von der Ansicht ausgehend, dass Molecüle mit Aetherhüllen umgeben sind. Er zeigte bei Gasen, dass grösseren Brechungsexponenten kleinere Weglängen entsprechen. Leider sind von Dulong nur für zwei Dämpfe die Brechungsexponenten — die grössten bis jetzt beobachteten — experimentell bestimmt worden. Der Verfasser erhielt für

1) Compt. rend. **87**, 673, 1023; Berl. Ber. **11**, 2289.

2) Phil. Mag. [5] **6**, 371; Pogg. Beibl. **3**, 470.

3) Berl. Ber. **11**, 1834.

4) Ann. Ch. **191**, 309; **192**, 356; C.Bl. 1878, 345, 588.

5) Wien. Anz. 1878, 140.

Digitized by Google

Wasserstoff.	$l_0 = 0.0000151$	$n = 1.000158$
Luft	82	1.000294
Schwefelkohlenstoff . .	29	1.001500
Aether	22	1.001530

Stefan berechnete aus den Diffusionscoëfficienten die mittlere Weglänge des Aetherdampfes zu 0.0000023 und des Schwefelkohlenstoffes zu 0.0000032, mit welchen Werthen die obigen in sehr guter Uebereinstimmung sind. Schliesslich wurden für die untersuchten Dämpfe aus der Reibungsconstante die Verhältnisszahlen der Molekularvolumina nach der von Lothar Meyer abgeleiteten Formel

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\sqrt[4]{\frac{m_1}{m_2}} \cdot \sqrt{\frac{\eta_2}{\eta_1}}\right)^3$$

berechnet, worin m_1 m_2 Molekulargewichte und η_1 η_2 die Reibungsconstanten zweier gasförmiger Körper sind. Wird das Molekularvolumen des Wasserstoffes v_2 als Einheit angenommen, so erhält man für das Molekularvolumen der untersuchten Dämpfe die in der dritten Columne stehenden Zahlen. Mittelst der nach Kopp aus den Dichten berechneten Molekularvolume v_1 wurde nach obiger Formel aus der Reibungsconstante das Molekularvolumen des Wasserstoffes im Mittel zu 4.7 bestimmt. Durch Multiplication der Verhältnisszahlen $\frac{v_1}{v_2}$ mit 4.7 erhält man v^1 in der vorletzten Columne, welche Werthe mit den nach Kopp berechneten Zahlen in der letzten Columne so gut übereinstimmen, als bei derartigen Versuchen überhaupt erwartet werden kann.

Dämpfe	Zusammensetzung	$\frac{v_1}{v_2}$	v_1	
			Aus Reibung	Nach Kopp
Wasser	H^2O	4.9	22.9	18.8
Schwefelkohlenstoff .	CS^2	14.0	65.5	62.3
Chloroform	$CHCl^3$	18.6	87.1	84.9
Alkohol	C^2H^6O	11.3	52.9	62.8
Aceton	C^3H^6O	16.4	76.8	78.2
Benzol	C^6H^6	21.2	99.2	99.0
Aether	$C^4H^{10}O$	21.6	100.1	106.8

Das Molekularvolumen des freien Wasserstoffes 4.7 ist um mehr als die Hälfte kleiner als 11.0, welcher Werth sich aus den flüssigen Verbindungen des Wasserstoffes berechnet. Der Verfasser sucht dieses auf folgende Weise zu erklären. Sind Molecüle Kugeln mit Aetherhüllen von veränderlicher Dichte umgeben, so werden zwei solche Molecüle etwa beim centralen Stosse auf einander einwirken,

Digitized by Google

sobald sie in eine Distanz von einander, gleich der Summe der Radien der wirklichen Wirkungssphäre gelangen. Die Action dauert so lange, bis die lebendige Kraft vernichtet und umgekehrt wird. Molecüle mit grösseren Geschwindigkeiten, im gasförmigen Zustande, werden sich einander mehr nähern und gegenseitig mit ihren Aetherhüllen mehr durchdringen als Molecüle mit kleineren Geschwindigkeiten im flüssigen Zustande. Im ersten Falle muss daher der Radius der scheinbaren Wirkungssphäre, somit auch das Molecularvolumen kleiner sein als im letzteren Falle. Zu derselben Annahme einer variablen Wirkungssphäre wird man, wie Stefan zuerst bemerkt hat, durch die Thatsache geführt, dass die Reibungsconstante nicht der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, sondern einer anderen Potenz derselben proportional ist, welche nach den Versuchen A. v. Obermayer's und des Verfassers grösser als $^1/_2$ und höchstens = 1 ist. Ein zweiter Erklärungsgrund mag nach Lothar Meyer's Ansicht darin liegen, dass bei der Bestimmung des Molecularvolumens aus der Dichte der flüssigen Verbindungen der leere Raum mitgemessen wird, welcher den Atomen für ihre Bewegungen offen steht, dagegen aus der Grösse des Hindernisses, welches ein Theilchen für das andere bildet, nur das Volumen des Gastheilchens selbst bestimmt wird. Versuche mit Luft bei sehr kleinen Drucken führten zum Resultate, dass, während der Druck von 754 bis 0.03 Mm. abgenommen hat, die Reibungsconstante nur um etwas mehr als die Hälfte des ursprünglichen Werthes kleiner geworden ist, woraus zu ersehen ist, wie verhältnissmässig gross sein muss die Gasmenge, welche in einem sehr guten Vacuum zurückbleibt, da sie so bedeutende Bewegungsgrössen übertragen kann. Das ist in bester Uebereinstimmung mit dem Ergebnisse der kinetischen Gastheorie, nach welcher in einem Cubikcentimeter Luft von einem Milliontel Atmosphärendruck noch neunzehn Billionen Molecüle vorhanden sein sollen.

Als Lothar Meyer vor zehn Jahren aus den Graham'schen Beobachtungen über Transpiration der Gase die Raumerfüllung ihrer materiellen Theilchen, der Molecüle, berechnete und auf die Beziehung derselben zu den von H. Kopp bestimmten Molecularvolumen im flüssigen Zustande hinwies [1]), bezeichnete Er es als sehr wünschenswerth, dass den Graham'schen ähnliche Beobachtungen an einer grösseren Anzahl von Stoffen angestellt würden. Da Graham die meisten der leichter zu erhaltenden Gase bereits untersucht hatte, so konnte eine wesentliche Ausdehnung seiner Arbeit nur erreicht werden, wenn auch die Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar

---

1) Ann. Ch. Ph. Suppl. 5, 129.

Digitized by Google

flüssiger Stoffe in den Bereich der Untersuchung gezogen wurden. **Die Transpiration der Dämpfe** hat L. M. nunmehr untersucht [2]). Um eine möglichst grosse Genauigkeit zu erreichen, schien es wünschenswerth, die Dämpfe nicht als solche, sondern nach der Verdichtung als Flüssigkeit zu messen. Da aber die Röhre, durch welche der Dampf strömt, sehr lang und eng sein muss, damit das Poiseuille'sche Gesetz der Transpiration Geltung habe, so ist eine verhältnissmässig lange Zeit zur Gewinnung einer genügend grossen Flüssigkeitsmenge erforderlich. Während dieser ganzen Zeit sind alle äusseren Umstände, besonders Druck und Temperatur constant zu erhalten. Die fast vollständige Erfüllung dieser unerlässlichen Bedingungen ist endlich mittelst eines Apparates gelungen, den H. Geissler ganz aus Glas nach Zeichnung sehr kunstvoll hergestellt hat. Verf. wird denselben an einem anderen Orte genau beschreiben und abbilden und beschränkt sich auf Angabe der wesentlichsten Theile desselben und ihrer Bestimmung. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird während der ganzen Dauer des Versuches (in der Regel 6 bis 8 Stunden) in einem Kolben mit Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es ist durch geeignete Einrichtungen Vorsorge getroffen, dass die Luft aus dem Kolben durch den Dampf vollständig ausgetrieben wird und nicht wieder eindringen kann. Auch lässt sich der Druck, unter welchem der Dampf erzeugt wird, innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren und auf beliebiger Höhe constant erhalten. Die Abweichung desselben vom Atmosphärendrucke wird durch ein offenes Manometer gemessen. Im Halse des Kolbens steckt aufrecht die etwa 0.3 Mm. weite und mehr als 1 M. lange, aber zu einer höchst gleichförmigen cylindrischen Spirale von nur 10 Cm. Länge aufgerollte Capillarröhre, durch welche der Dampf strömen soll. Dieselbe mündet mit ihrem oberen Ende frei im Halse des Kolbens, während das untere die Wand desselben eingeschmolzen durchsetzt und in ein System luftleer gepumpter Röhren mündet, in welchen der Dampf durch Abkühlung verdichtet und das Volumen der entstandenen Flüssigkeit in regelmässigen Zeitintervallen gemessen wird. Der Druck im evacuirten Theile des Apparates wird ebenfalls von Zeit zu Zeit an einem Manometer gemessen; ebenso die Temperatur an einem im Strome des Kühlwassers angebrachten Thermometer. Durch Aenderung dieser Temperatur lässt sich auch der Druck im abgekühlten und ausgepumpten Theile des Apparates, d. i. die Spannung des über der verdichteten Flüssigkeit stehenden Dampfes innerhalb ziemlich weiter Grenzen variiren. Die Beobachtung beginnt, sobald beide durch die Capillare verbundenen Theile des Apparates, sowohl der

2) Berl. Ber. 11, 206.

Digitized by Google

erhitzte wie der abgekühlte vollkommen luftleer sind und nur noch die zu untersuchende Substanz in tropfbarer und gasförmiger Gestalt enthalten. Sie kann so lange fortgesetzt werden, als Flüssigkeit im Kolben bleibt, und bis das Maassgefäss der Vorlage mit transpirirter Flüssigkeit gefüllt ist. Gemessen wird das in der Zeiteinheit transpirirende Volumen, aus dem das Gewicht nach Bestimmung der Dichte berechnet werden kann. Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die Transpiration der Dämpfe in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur denselben Gesetzen gehorche wie die der Gase. Dies musste zweifelhaft erscheinen, weil die Gültigkeit jener Gesetze voraussetzt, dass die untersuchte Substanz dem Boyle'schen (Mariotteschen) Gesetze folge, was für Dämpfe nicht ohne weiteres anzunehmen ist, und ferner, weil der Druck eines gesättigten Dampfes nicht ohne Aenderung der Temperatur verändert werden kann, mit dieser aber auch der Reibungscoëfficient, durch welchen die Transpirationsgeschwindigkeit bestimmt wird, veränderlich ist. Zur Entscheidung dieser Frage waren zunächst Beobachtungen mit einer möglichst reinen und unveränderlichen Substanz anzustellen, in welchen Druck und Temperatur innerhalb möglichst weiter Grenzen variirt werden konnten. Verf. wählte zu diesem Zwecke das Benzol als leicht zu reinigende, sehr beständige, weder zu schwer, noch zu leicht flüchtige Substanz. Dasselbe war in nahezu reinem Zustande von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen und wurde durch wiederholte Krystallisation, Behandeln mit Natrium und fractionirte Destillation weiter gereinigt. Das constant siedende Produkt wurde in zwei Portionen aufgefangen, die bei der Transpiration völlig gleiche Ergebnisse lieferten. Die bei verschiedenem Drucke angestellten Beobachtungen zeigten bald, dass die für Gase geltenden Gesetze sich nicht ohne weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen liessen. Da Verf. indessen das für diese geltende Gesetz nicht sogleich aufzufinden vermochte, so wurden die Beobachtungen vielfach wiederholt und variirt, so dass ihrer mehr als dreissig Reihen allein mit Benzol angestellt worden sind. Durch Probiren verschiedener den für Gase geltenden ähnlicher Formeln ist er zunächst auf rein empirischem Wege zu einem Ausdrucke für die Abhängigkeit der Transpirationsgeschwindigkeit vom Drucke gelangt, welches mehr zu sein scheint als eine einfache Interpolationsformel, da er nicht nur in sehr einfacher Weise die Beobachtungen sehr getreu wiedergibt, sondern voraussichtlich auch durch die kinetische Theorie des Gaszustandes seine Begründung finden wird. Für Gase gilt für das in der Zeit t transpirirende, beim Drucke p gemessene Volumen V die Gleichung:

$$V = C \cdot \frac{t}{\eta} \frac{p_o^2 - p_u^2}{p},$$

wo C eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante, p_o den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare, p_u den am unteren, dem Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich η den Reibungscoëfficienten bezeichnet. Da V.p das Maass der transpirirten Masse Q ist, so haben wir für diese die Beziehung:

$$Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_o^2 - p_u^2),$$

welche aussagt, dass die in gleichen Zeiten transpirirten Quantitäten, caeteris paribus, proportional der Differenz der Quadrate des Druckes am oberen und unteren Ende der Capillare sind, die Transpirationszeiten gleicher Quantitäten sind also jener Differenz umgekehrt proportional. Versucht man diese Formel auf das unter den angegebenen Verhältnissen transpirirte Benzol anzuwenden, so findet man, dass für gleiche Q das Produkt t $(p_o^2 - p_u^2)$ mit wachsendem p_o zunimmt, und zwar im Verhältnisse der Quadratwurzel aus p_o, so dass für gleiche transpirirte Quantitäten Q die Grösse:

$$t \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} = \text{const.}$$

ist, d. h. unabhängig vom Drucke und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohres und der Natur des transpirirenden Dampfes. Bei Benutzung eines und desselben Apparates ist sie ein Maass für die Vergleichung der Transspirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Maass für die Dimensionen ihrer Theilchen. Aus der Constanz obiger Grösse geht ferner hervor, dass der Reibungscoëfficient η des gesättigten Benzoldampfes (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfes proportional ist. Bezeichnet man mit T die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Molekulargewicht M transpirirt, so hat man für Q = M und t = T:

$$M = C \cdot T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} \quad \text{und} \quad T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_o}}{p_o^2 - p_u^2}.$$

Die nachstehende Tafel gibt eine Uebersicht der Ergebnisse L. M.'s Versuche, aus welchen die angegebenen Schlüsse gezogen wurden. Die erste Spalte gibt die Nummer der Beobachtung. Die hier fehlenden sechs Nummern bezeichnen solche Versuche, in denen entweder die Dauer der Beobachtung zu kurz oder Druck und Temperatur zu wenig constant waren, um ein zuverlässiges Ergebniss zu liefern. Die zweite Spalte zeigt die nach der Grösse geordneten Werthe von T, also die Anzahl Minuten, in welchen das in Grammen gewogene Molekulargewicht $M = C^6H^6 = 77.82$ (C = 11.97; H = 1)

Digitized by Google

transpirirt. Die dritte Spalte gibt den Druck p_o oberhalb, die vierte den unterhalb der Capillare herrschenden, p_u, in Metern Quecksilber von 0° C.; die fünfte endlich die für $T . \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$ erhaltenen Werthe.

Nro. der Beob.	T in Min.	p_o in Met.	p_u in Met.	$T . \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$
23	873	0.760	0.075	573
24	884	760	115	572
19	887	756	71	578
11	905	745	51	579
32	910	742	72	576
33	913	740	89	573
31	918	737	82	574
5	920	737	81	575
20	923	734	57	577
13	924	731	59	574
1	925	734	57	578
12	926	731	61	575
21	927	731	74	574
6	931	736	108	575
30	932	729	58	577
22	932	731	100	572
17	942	721	53	574
29	943	721	56	574
14	951	735	160	571
16	959	720	104	574
15	967	721	126	573
28	969	708	53	574
9	973	742	210	572
27	985	699	51	573
25	989	699	64	573
18	997	724	193	571
26	1022	699	142	573
			im Mittel	574.

Die grössten Abweichungen vom Mittel, welche die in der fünften Spalte verzeichneten Zahlen zeigen, betragen kaum ein Procent ihres Werthes. Sie entsprechen, da die transpirirten Quantitäten nur zwischen 5 und 50 CC. Flüssigkeit betrugen, höchstens wenigen Zehnteln, in den meisten Beobachtungen nur einigen Hunderttheilen eines Cubikcentimeters, fallen also in die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler. Es darf also die Grösse $\frac{T . (p_o^2 - p_u^2)}{\sqrt{p_o}}$ als wirklich

Digitized by Google

constant betrachtet werden. Diese Grösse hat auch eine einfache physikalische Bedeutung; sie stellt die Zeit in Minuten dar, deren das Molekulargewicht bedarf, um unter dem Drucke $p_o = 1$ M. in einen absolut luftleeren Raum (in dem $p_u = 0$) zu transpiriren. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass die nur bis zum Drucke $p_o = 0.76$ M. experimentell verfolgte Gesetzmässigkeit auch über diese Grenze hinaus Geltung behalte.

Ueber die specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution von R. Přibram und Al. Handl [1]). Bezeichnet t die Durchflusszeit eines bestimmten Volumens irgend einer Flüssigkeit durch ein Capillarrohr, t_w die des gleichen Volumens Wasser durch dieselbe Röhre, so bezeichnen Přibram und Handl $Z = \frac{t \cdot 100}{t_w}$ mit dem Namen der specifischen Zähigkeit oder der specifischen Durchflusszeit. Die Frage nach dem Zusammenhang von Z mit der materiellen Beschaffenheit der einzelnen Flüssigkeiten ist schon experimentell von Poiseuille für Mischungen von Wasser und Alkohol und für Salzlösungen unter anderen besonders von Sprung [2]) bearbeitet worden. Graham [3]), dann Rellstab und Guerout haben die Versuche Poiseuille's fortgesetzt, doch weichen die von den beiden letztgenannten gefundenen Zahlen sehr von einander ab. Den von Guerout ausgesprochenen Satz, dass isomere Ester gleiche Durchflusszeit für gleiche Volumina besitzen, fanden Přibram und Handl bestätigt. Ferner hat Rellstab eine Vergrösserung der Durchflusszeiten bei einer Zunahme von Verbindungen um CH^2O, um H^2 und um O; dagegen eine Abnahme bei Steigerung der Zusammensetzung um 1 C constatirt. Die Verfasser der vorliegenden Abhandlung haben sich als Hauptaufgabe die Frage nach der Wirkung der Substitution auf die Durchflusszeit gestellt, besonders nach dem Einfluss des Eintritts von Cl, Br, J und NO^2 an Stelle von H in einem Molecül. Der von ihnen angewandte Apparat hat vor den bisher gebrauchten den Vortheil, dass das Capillarrohr an beiden Enden in weitere möglichst glatt angesetzte Röhren mündet, deren Enden beide mit dem bekannten Druckapparat in Verbindung gesetzt werden können, sodass man die einmal eingeführte Flüssigkeit beliebig oft hin- und herströmen lassen und der Beobachtung unterwerfen kann. Die Capillarröhre mit den angesetzten Röhren ist von einer weiten Röhre umgeben, die mit Wasser von constanter Temperatur gefüllt gehalten wird. Die Anordnung des Apparates ermöglichte auch eine verticale

1) Wien. Anz. 1878, 128; Wien. Ber. 78, II, Juni; Pogg. Beibltt. 3, 329.
2) Pogg. Ann. 159, 1.
3) Ann. Ch. Ph. 123, 105.

Digitized by Google

Aufstellung für solche Flüssigkeiten, die in Folge einer starken Adhäsion an das Glas und geringer Cohäsion keinen entsprechenden Meniscus bilden. Wir geben im Folgenden in einer Tabelle eine Uebersicht der gefundenen Resultate und zwar beschränken wir uns auf drei Temperaturen, 15°, 30° und 50°, wofür die Werthe gewöhnlich durch Interpolation berechnet sind. Es enthalten demnach die Columnen der Tabelle die »specifischen Durchflusszeiten« nach der oben gegebenen Definition in Secunden und zwar unter I für gleiche Volumina, unter II für äquivalente Mengen. Als Resultate aus den gefundenen Zahlen ergibt sich: 1) Der Eintritt von Cl, Br, J und NO^2 an Stelle von H in einem Molecül hat in allen untersuchten Fällen eine Vergrösserung der Durchflusszeit der betreffenden Substanz zur Folge. 2) Am kleinsten ist diese Vergrösserung bei dem Eintritt von Cl, dann zunehmend bei Br, J, NO^2. 3) Aus dem Verhalten von Chlortoluol und Benzylchlorid geht hervor, dass für den absoluten Werth der Vergrösserung der Durchflusszeit nicht nur die Qualität des eintretenden Elementes, sondern auch seine Stellung im Molecül maassgebend ist.

Namen.	I.			II.		
	15°	30°	50°	15°	30°	50°
Benzol	39,3	31,5	24,4	190	152	118
Chlorbenzol	49,7	41,2	33,2	271	224	181
Nitrobenzol	124,3	95,3	69,8	694	532	390
Toluol	35,4	29,3	23,8	205	170	139
Chlortoluol	58,5	47,5	37,1	373,5	303,2	236,9
Benzylchlorid	84,7	65,5	49,5	532	411	311
Nitrotoluol	144,0	107,0	76,5	933	693	496
* Chloroform	32,9	—	—	144	—	—
* Chlorkohlenstoff	57,5	—	—	305	—	—
Chlorpikrin	67,1	—	—	364	—	—
Aethylenchlorid	49,8	40,5	—	211,6	172,1	—
Aethylenbromid	103,4	83,5	—	285,1	230,2	—
Propylchlorid	20,6	17,7	—	98,5	84,5	—
Propylbromid	30,0	26,2	—	123,1	107,2	—
Propyljodid	44,8	37,7	—	237,7	199,6	—
Gährungsbuttersäure, C^3H^7COOH	103	79	57	516	394	285
Isobuttersäure, $(CH^3)^2CHCOOH$	82,7	65,1	48,5	418,0	329,0	245,1
Aethylformiat, $C^2H^4CO^2H$	24,0	20,1	16,1	105,1	88,0	70,5
Aethylacetat, $C^2H^5C^2H^3O^2$	26,7	22,2	17,9	158,9	132,1	106,5
Butylacetat, $C^4H^9C^2H^3O^2$	42,0	34,1	26,3	304,5	247,2	190,6
Buttersäure-Aethyläther, $C^2H^5C^4H^7O^2$	40,4	32,9	25,7	289,9	236,1	184,4
Amylacetat, $C^5H^{11}C^2H^3O^2$	54,7	43,0	32,7	446,1	350,7	266,7
Valeriansäure-Aethyläther, $C^2H^5C^5H^9O^2$	46,7	37,2	28,5	381,2	303,7	232,6

Die mit einem * bezeichneten Verbindungen sind in der verticalen Aufstellung des Apparates nur bei der Temperatur von 15° untersucht worden, nachdem vorher eine Wiederholung der Versuche mit den übrigen Verbindungen eine gute Uebereinstimmung ergeben hatte.

Digitized by Google

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen [1]) über die Destillation mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten mit Wasser und eine Methode der **Moleculargewichtsbestimmung** theilt A. Naumann [2]) nunmehr Verfahren mit Dampfspannungen zu bestimmen. Die eine Methode gründet sich auf die Voraussetzung, dass die Spannkraft eines Dampfgemenges gleich ist der Summe der Spannkräfte der Dampfgemengtheile für sich. $P = b - p$, worin P die gesuchte Dampfspannung, b der Gesammtdruck und p die Spannung des Wasser-Dampfes (nach Regnault's Bestimmungen zu nehmen). Das andere Verfahren setzt die Kenntniss des Moleculargewichtes der betreffenden Substanz voraus und berechnet sich nach dem früher erörterten Gesetze aus $P = \frac{m\,G\,p}{M\,g}$, worin g und G die überdestillirenden Gewichtsmengen, M das Moleculargewicht der fraglichen Substanz, m das des Wassers, p die Spannung des Wasserdampfs und P die gesuchte Dampfspannung ist. A. Horstmann [3]) besonders veranlasst durch eine frühere Bemerkung von A. Naumann, in welcher der Letztere auch die Essigsäure in den Kreis seiner Untersuchung zu ziehen verspricht, hält die Methode von Naumann zur Moleculargewichtsbestimmung für ein Verfahren der **Dampfdichtebestimmung**, das auf der Beziehung zwischen Dampfdichte, Dampfspannung und Flüssigkeitsmenge, die mit der Volumeinheit eines Dampf- oder Gasstromes überdestillirt, beruht und im Princip schon von ihm angewandt worden sei zur Bestimmung der Dampfdichte der Essigsäure, indem er die Menge der Essigsäure in einem mit Essigsäuredampf gesättigten Luftstrom in der Volumeinheit festgestellt habe. A. Naumann [4]) erkannte die Priorität Horstmann's nicht an, indem er sich zunächst gegen die Substitution des Ausdrucks »Dampfdichtebestimmung« anstatt »Moleculargewichtsbestimmung« verwahrt und sich durch die darin liegende Veränderung für berechtigt hält die Horstmann'schen Untersuchungen nicht berücksichtigt zu haben, um so mehr, da er schon bei einer seiner früheren Untersuchungen über die Dampfdichte der Essigsäure dargethan, dass Horstmann zu seinen Versuchen unreinen Eisessig angewandt habe. H. Kopp [5]), die Verdienste der Naumann'schen Versuche anerkennend, soweit sie das Gewichtsverhältniss festgestellt haben, in welchem eine mit Wasser nicht mischbare Substanz beim Einleiten von Wasserdampf gleichzeitig mit überdestillirte, kann doch der Methode von Naumann zur

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 568.
2) Berl. Ber. **11**, 33.
3) Berl. Ber. **11**, 204. } Pogg. Beibltt. **2**, 474.
4) Berl. Ber. **11**, 429. }
5) Berl. Ber. **11**, 689. }

Digitized by Google

Moleculargewichtsbestimmung nicht beipflichten, da bei Anwendung derselben doch nur das Verhältniss der Dampfdichten d:D sich ergeben könne, während das Verhältniss zwischen den Moleculargewichten nicht als etwas direct Festzustellendes, Thatsächliches zu bestimmen sei. Bei den erwähnten Versuchen könne im Wesentlichen kein anderer Vorgang stattfinden, als wenn Wasser mit einer der Substanzen in demselben Gefässe erhitzt werde. Die hier auftretenden Fragen nach Gewichtsverhältnissen etc. seien schon vor längerer Zeit von Wanklyn[1]) und Berthelot[2]) behandelt worden. Letzterer habe dargelegt, dass die verdampfenden Mengen der beiden Substanzen, unbeschadet der Gewichtsverhältnisse, in welchen sie vorhanden sind, stehen müssen im Verhältniss der Produkte aus den Dampftensionen in die zugehörigen Dampfdichten, also mit Beibehaltung der obigen Bezeichnungen:

$$g : G = dp : DP,$$

in welcher Formel an Stelle von d : D nur m : M zu setzen ist, um die Naumann'sche Formel zu erhalten, so dass also Naumann's Versuche lediglich nur eine Bestätigung der Berthelot'schen Formel seien. Durch die oben citirten Bemerkungen A. Naumann's über **Dampfdichte der Essigsäure** wurde Horstmann[3]) zu neuer Mittheilung veranlasst. Schon bei seinen früheren Versuchen hatten H. die Mittheilungen von Wanklyn und Berthelot über die fractionirte Destillation auf den Gedanken gebracht, die Essigsäure bei niederer Temperatur im Luftstrom zu destilliren und die von der Volumeinheit Luft mitgeführte Essigsäuremenge zu bestimmen. A. H. hat diese Versuche nun wiederholt und ganz reinen Eisessig angewandt. Die neuen Resultate weichen von den früheren kaum ab. Folgende Tabelle gibt neben der Temperatur T und Spannung P die gefundenen Dampfdichten D. Auch sind die früheren Werthe eingeschaltet:

T	P	D	T	P	D
12,4°	13,5 Mm.	1,89	29,0°	27,9 Mm.	2,45
14,7	15,1	1,78	33,3	33,4	2,58
15,3	15,3	1,95	36,6	38,5	2,67
17,4	16,8	2,09	41,4	46,6	2,62
20,0	18,9	2,13	48,7	63,0	2,98
21,5	20,4	2,24	59,9	110,0	3,12
23,8	22,4	2,23	63,1	97,0	3,19
26,4	25,1	2,31			

1) R. Soc. Proc. **12**, 534; Ann. Ch. Ph. **128**, 328.

2) Compt. rend. **57**, 430; Ann. Ch. Ph. **128**, 321.

3) Berl. Ber. **11**, 1287; Pogg. Beiblt. **2**, 476.

Digitized by Google

Die von Playfair und Wanklyn gegebene Ansicht, wonach sich die abnormen Dampfdichten erklären lassen durch Dissociation einer polymeren Verbindung, scheint hiernach nicht stichhaltig zu sein und lassen sich die wirklich beobachteten Eigenthümlichkeiten aus der kinetischen Gastheorie ableiten, durch die schon die bei den Untersuchungen von Andrews sich zeigenden Eigenthümlichkeiten anderer Gase und Dämpfe ihre Erklärung gefunden haben. Solange die Wegstrecken, welche die Gasmolecüle ohne gegenseitige Einwirkung geradlinig zurücklegen, sehr gross sind gegen die gekrümmten Bahnstrecken bei den Zusammenstössen, haben die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac ihre Gültigkeit, während sie Abweichungen zeigen, sobald die geradlinigen Bahnstrecken kürzer werden, und diese Abweichungen können bei gleicher absoluter Dichtigkeit unter verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur verschieden gross, und folglich kann die auf Luft bezogene Dampfdichte unter gleichen Bedingungen ungleich sein. Von einer dritten Annahme zufällig gebildeter und durch Cohäsionskräfte zusammengehaltener Molecülgruppen wird abgesehen, da grössere Abweichungen von den Gasgesetzen sich hieraus allein nicht erklären lassen.

H. F. Wiebe[1]) berechnet aus den spec. Gewichten (d), den Atomgewichten (A) und den Ausdehnungscoefficienten (c) vieler starrer Elemente, die **absolute Ausdehnung der Atome**, die auf die Atomvolumia bezogenen Ausdehnungscoëfficienten der Elemente (x) nach $x = \frac{d}{A.\ c}$. Diese Coëfficienten der Elemente, die derselben natürlichen Familie angehören, zeigen oft einfache Verhältnisse; z. B. As:Sb:Bi = 1:3:4, und Zn:Cd = 2:3. Die absolute Ausdehnung der Atome erweist sich als eine periodische Function des Atomgewichtes.

Atomvolume und specifische Gewichte **organischer Verbindungen.** (R. Hermann)[2]).

Fr. Wächter[3]) veröffentlicht eine Abhandlung über **das relative Volumen der Atome.** »Es wird darauf hingewiesen, dass bisher nur Leopold Gmelin und Chr. Wiener eine Annahme ausgesprochen haben über das Verhältniss, in welchem die Volumina der einzelnen Atome verschiedener Elemente zu einander stehen. Diese Ansichten scheinen jedoch ihrerzeit nicht beachtet worden zu sein und sind gegenwärtig wohl vollständig in Vergessenheit gerathen, obwohl deren Theorie von eminenter, weittragendster Bedeu-

1) Berl. Ber. 11, 610.
2) J. pr. Ch. 17, 49, 289.
3) Wien. Anz. 1878, 96; C.Bl. 1878, 649, 667; Wien. Ber. 77, II, Mai 1878.

Digitized by Google

tung ist. Es erscheint daher wohl gerechtfertigt, neuerdings auf diese Theorie aufmerksam zu machen. Die Annahme Gmelin's über das Atomvolumen lautet: »Das Volumen der Atome ist proportional dem Atomgewichte«. Damit sind gemeint die Atome der chemischen Elemente im Sinne Dalton's. Um den Beweis zu führen, dass man in der That das Volumen der Elementar-Atome proportional dem Atomgewichte anzunehmen habe und jede andere Annahme unzulässig erscheint, wird die Umwandelbarkeit der chemischen Elemente in Betracht gezogen. Eine grosse Reihe von Thatsachen führt zu der Ueberzeugung, dass die chemischen Elemente zerlegbar sein müssen. Am klarsten geht dies hervor aus den Beobachtungen der Fixsternspectren von Norman Lockyer. Es erscheint daher wohl begründet, die Frage der Umwandlung der Elemente näher zu prüfen, wie dies u. A. Berthelot und H. Kopp gethan haben. Die Rechnung ergibt, dass die Umwandlung der Elemente nur in dem einen Falle möglich erscheint, wenn das Volumen der Elementar-Atome proportional dem Atomgewicht ist. Wären die Atomvolumina nicht proportional dem Atomgewichte, so müsste unfehlbar bei der Umwandlung der chemischen Elemente Materie oder Kraft geschaffen oder vernichtet werden, was gegen alle bisherigen Erfahrungen spricht. Die Annahme: »das Volumen der Elementar-Atome ist proportional dem Atomgewichte« kann daher allerdings erst dann als unzweifelhaft erwiesen angesehen werden, wenn es gelungen ist, ein chemisches Element zu zerlegen, ohne dass dabei ein Verlust an Materie oder Kraft beobachtet würde. Ganz abgesehen von der Frage der als wahrscheinlich anerkannten Umwandlung der Elemente bietet jedoch die Gmelin'sche Atomvolumtheorie so viele anderweitige Vortheile, dass es geboten erscheint, dieselbe einer weiteren Betrachtung zu würdigen. Ebensowie die Avogadro-sche Hypothese nicht bewiesen, aber unentbehrlich und zweckentsprechend ist, ebenso ist die Gmelin'sche Atomvolumtheorie gegenwärtig noch nicht bewiesen, aber sie ist bereits gegenwärtig zu einem Bedürfniss der Chemie geworden. Es ergibt sich, dass die chemischen Elementar-Atome, im Sinne Dalton's, keine Atome sind, gemäss der Bedeutung dieses Wortes; d. h. dass sie nicht untheilbar, sondern theilbar sind. Dem Bedürfniss einer klaren, exacten Ausdrucksweise würde es daher wohl entsprechen, die kleinsten Theilchen der chemischen Elemente nicht Elementar-Atome, sondern Elementar-Moleküle zu nennen. Der Name »Atom« gebührt dagegen den kleinsten, wirklich untheilbaren Theilchen der Materie an sich. Als erste Consequenz der Gmelin'schen Atomvolumtheorie kann demnach der Satz bezeichnet werden: »die sogenannten Atome der chemischen Elemente sind nicht als untheil-

Digitized by Google

bare Stoffpartikel anzusehen, sondern vielmehr als Complexe aus einer bestimmten Zahl von materiellen Raumelementen, welche Zahl durch das Atomgewicht angegeben wird«, wie dies schon Christian Wiener ausgesprochen hat. Als eine zweite Consequenz der Gmelin'schen Atomvolumtheorie ergibt sich der Satz: »Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der chemischen Elemente werden bedingt durch das Atomgewicht und die Valenz, d. h. durch die Anzahl und Gruppirung der Atome innerhalb des Molecüls, wie dies für die chemischen Verbindungen schon lange als Thatsache anerkannt ist«. Als Resultat vorliegender Abhandlung wird daher hervorgehoben, dass man am füglichsten alle Atome (d. h. die kleinsten, untheilbaren Partikel der Materie) als gleich gross, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat; in Uebereinstimmung mit der Lehre Demokrit's, des griechischen Philosophen. Damit ist auch jene Reduction des Begriffes »Atom« gewonnen, welche G. Karsten als eine Nothwendigkeit für die chemisch-physikalische Atomenlehre bezeichnet.«

Ueber das Sterengesetz, von H. Schroeder[1]).

Beziehungen der aus den specifischen Gewichten und Moleculargewichten berechneten **Molecularvolumina** zu dem von tetraëdrischen und ortaëdrischen Körpermolecülen abgeleiteten; W. Knop[2]).

Mittelst der Formel: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\delta^3}{\pi\rho^2}$, wo λ die mittlere Weglänge des Molecüles, δ den mittleren Abstand zweier Molecüle und ρ den Radius der Wirkungssphäre bezeichnet, berechnet R. Rühlmann[3]) die Summe der **Molecularquerschnitte**, da $N \cdot \delta^3 = 1$, wenn N die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit ist: $\frac{N \cdot \rho^2 \cdot \pi}{4} = \frac{1}{4 . \sqrt{2} \cdot \lambda}$. Da nach dem Avogadro'schen Gesetze gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen gleichviel Molecüle enthalten, so sind die Verhältnisse der Querschnittsummen Verhältnisse der Querschnitte der Molecüle selbst. Mit Rücksicht hierauf wird man (siehe die Tabelle), da die durchschnittliche Genauigkeit der gefundenen Zahlen ungefähr 8 pCt. beträgt, die für zweiatomige Molecüle, mit Ausnahme des Chlors, Wasserstoffs und Chlorwasserstoffs gefundenen Zahlen als unter sich gleich und den

1) Münch. Ber. 1877, 301; Ann. Ch. 192, 295; Pogg. Ann. [2] 4, 435; Berl. Ber. 11, 1109, 1111, 1142, 2017, 2128, 2211; Pogg. Beibltt. 8, 323.

2) Sitzungsberichte der naturforsch. Gesellsch. Leipzig. 1877, 37.

3) C.Bl. 1878, 654; Pogg. Beibltt. 8, 57; aus R. R.'s Handbuch der mechanischen Wärmetheorie II, Lief. 1. Braunschweig 1878.

Digitized by Google

Querschnitt des Wasserstoffmolecüles für halb und den des Chlors für doppelt so gross anzusehen berechtigt sein. Die dreiatomigen Molecüle der Kohlensäure, des Stickoxyduls, des Wasserdampfes und des Schwefelwasserstoffes besitzen gleiche Molecularquerschnitte und verhalten sich dieselben zu denjenigen der Mehrzahl der zweiatomigen Gase wie 3 : 2, wie die Anzahl der Atome. Eine Ausnahme macht die schweflige Säure, deren Molecularquerschnitt gleich dem des Chlors ist. Eine besondere Stellung nehmen Ammoniak und Chlorwasserstoff ein, ihnen schliesst sich vielleicht auch Sumpfgas an; denn das Mittel dieser drei Zahlen verhält sich zum Molecularquerschnitt der zweiatomigen Molecüle ungefähr wie 4 : 3. Ebenso ist man versucht, die Molecularquerschnitte des Aethylens, der schwefligen Säure, des Chlors und des Chlormethyls wiederum als gleich anzunehmen und für das Doppelte von denen der zweiatomigen Molecüle anzusehen. Nachstehende Tabelle enthält für einige Gase die Querschnittsumme der Molecüle in Quadratcentimetern, bezogen auf die im Cubikcentimeter enthaltenen Gasmolecüle.

	Wasserstoff H^2	9100	angenähert	gleich	9000	$= 1 \times 9000$
zweiatomig	Sauerstoff O^2	16900	»	»	18000	$= 2 \times 9000$
	Stickstoff N^2	18000	»	»	18000	
	Kohlenoxyd CO	18200	»	»	18000	
	Stickoxyd NO	18700	»	»	18000	
dreiatomig	Kohlensäure CO^2	26700	»	»	27000	$= 3 \times 9000$
	Stickoxydul N^2O	26800	»	»	27000	
	Wasserdampf H^2O	26400	»	»	27000	
	Schwefelwasserstoff H^2S	28600	»	»	27000	
	Sumpfgas (?) CH^4	21600	»	»	24000	$= \frac{8}{3} \times 9000$
	Ammoniak H^3N	23400	»	»	24000	
	Chlorwasserstoff HCl	24200	»	»	24000	
	Aethylen (?) C^2H^4	31600	»	»	36000	$= 4 \times 9000$
	schweflige Säure SO^2	36700	»	»	36000	
	Chlor Cl^2	36700	»	»	36000	
	Chlormethyl CH^3Cl	39300	»	»	36000	

O. E. Meyer ist in seiner kinetischen Gastheorie zu anderen Resultaten gelangt; er glaubt in denselben eine Bestätigung der Kekulé'schen Anschauung, nach welcher die Molecüle chemischer Verbindungen durch eine kettenartige Verknüpfung der Atome gebildet werden, zu erkennen. Den Bestimmungen der Verhältnisse der Volumina und Durchmesser der Molecüle aus den Summen der Molecularquerschnitte legt Verf. nur geringe Bedeutung bei, da deren theoretische Grundlagen ziemlich anfechtbar sein dürften. Mit Hilfe der vollständigeren Formeln für die mittlere Weglänge der Molecüle,

Digitized by Google

welche von Clausius, van der Waals und O. E. Meyer gegeben worden sind, gelingt es aus den von Regnault beobachteten Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze und den Versuchen von Andrews und Cailletet über die kritischen Temperaturen, angenähert die absoluten Werthe der Durchmesser der Molecüle einiger Gase zu berechnen. Es findet sich:

der Durchmesser ρ eines Stickstoffmolecüles $= 34{,}10^{-9}$ cm
» » ρ » Kohlensäure » $= 16{,}10^{-9}$ »
» » ρ » Wasserstoff » $= 41{,}10^{-9}$ »

Werthe von derselben Grössenordnung erhielt Van der Waals selbst. Benutzt man diese Werthe für ρ, so kann man mit deren Hilfe aus den früher berechneten Querschnittsummen der Molecüle deren Anzahl bestimmen, und zwar findet man, dass bei 0° und 760 mm Druck ungefähr 100 Trillionen Gasmolecüle in einem Cubikcentimeter enthalten sind. Man findet ferner, dass unter diesen Umständen die Molecüle selbst ungefähr den dreitausendsten Theil des vom Gase erfüllten Raumes einnehmen. Clausius hatte (i. J. 1857) diesen Quotienten auf $\frac{1}{1000}$ geschätzt. Das absolute Gewicht eines Wasserstoffmolecüles ergibt sich zu $15{,}10^{-28}$ g, und das specifische Gewicht desselben zu 360.

Unter dem Titel **„Molecülanziehungen und Molecülverbindungen“** veröffentlicht Carl Jacob[1]) eine Abhandlung, in welcher die heute herrschenden Ansichten über das Wesen der Lösungen und der Molecülarverbindungen nach festen Verhältnissen im Unterschied von den eigentlichen chemischen Verbindungen auseinandergesetzt werden.

W. Ostwald[2]) hat seine **volumchemischen Studien**[3]) fortgesetzt. Er untersuchte die Neutralisation der Basen und Säuren (anorg. und org.), sowie die Zersetzung neutraler Salze durch Säuren. Sich zunächst auf Kali, Natron und Ammoniak als Basen beschränkend, beobachtete er eine Reihe von Regelmässigkeiten in den Volumänderungen beim Neutralisiren dieser Basen durch einbasische Säuren sowohl, wie bei Zersetzung von deren Neutralsalzen durch einbasische Säuren. Auf Grund der früher von ihm aufgefundenen Beziehungen zwischen Volumänderungen bei solchen Zersetzungen und der **relativen Affinität** stellt Verf. nun folgende Affinitäts-Tabelle auf:

Salpetersäure	100	Trichloressigsäure	80
Salzsäure	98	Dichloressigsäure	33

1) Canstatt 1878.
2) J. pr. Ch. 18, 328.
3) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 551.

Digitized by Google

Monochloressigsäure	7	Essigsäure	1,23
Glycolsäure	5	Propionsäure	1,04
Ameisensäure	3,9	Buttersäure	0,98
Milchsäure	3,3	Isobuttersäure	0,92

Auf theoretische Betrachtungen des Verf.'s anknüpfend an diese Zahlen sei verwiesen. Ebenso auf die Auseinandersetzungen Verf.'s über die Analogie, welche besteht zwischen den Regelmässigkeiten in den Volumverhältnissen bei chemischen Reactionen und den Regelmässigkeiten, die bei Untersuchungen anderer physikalischer Eigenschaften der chemischen Verbindungen hervortreten, z. B. der Siedepunkte, spec. Volume, Brechungsvermögen organischer Substanzen, den Volum- und Refractionsänderungen wässeriger Salzlösungen, der capillaren Steighöhe, dem elektrischen Leitungsvermögen, den Erniedrigungen der Gefrierpunkte und schliesslich der spec. Wärmen. Hervorzuheben ist jedoch, dass W. Ostwald fand, wie zwischen den Volumveränderungen und den Aenderungen der Brechungsexponenten wässeriger Lösungen durch chemische Vorgänge eine weitgehende Analogie besteht, und dass sich somit durch Untersuchung des Brechungsexponenten zu gleich sicheren Resultaten, bez. des Verlaufs gewisser chemischer Reactionen gelangen lässt, wie durch Beobachtung der Volumänderungen. Verf. stellte die nach »volumchemischer« und »optisch-chemischer« Methode erhaltenen Resultate zusammen. Am Schluss der Abhandlung führt O. W. noch eine Anzahl mehrbasischer Säuren auf, die er nach beiden Methoden untersucht hat.

Aetherification. Rolle der Hülfssäuren bei der Aetherification (Berthelot)[1]; Einfluss der Metallchloride auf die Aetherification (Berthelot)[2]; über die Grenzen der Aetherification[3]. N. Menschutkin[4]) hat seine Untersuchungen über Aetherification fortgesetzt. Ein Referat über diese Arbeit verschieben wir auf den nächsten Bericht.

Eine Abhandlung von A. Ditte[5]) über die Zersetzung der Metallsalze und einige **reciproken Reactionen** enthält die Beschreibung der Einwirkung folgender Stoffe auf einander: $PbSO^4$ und HCl, $PbCl^2$ und H^2SO^4; $PbSO^4$ und HBr, $PbBr^2$ und H^2SO^4; $PbSO^4$ und HJ, PbJ^2 und H^2SO^4; $PbSO^4$ und HFl; $PbSO^4$ und NaCl, $PbCl^2$ und Na^2SO^4; $PbSO^4$ und KCl, $PbCl^2$ und K^2SO^4; $PbSO^4$ und NH^4Cl, $PbCl^2$ und $(NH^4)^2SO^4$; $PbSO^4$ und KBr, $PbBr^2$ und K^2SO^4; $ZnSO^4$ und $PbBr^2$, $ZnBr^2$ und $PbSO^4$; $PbSO^4$ und KJ, PbJ^2 und K^2SO^4; $MgSO^4$ und PbJ^2, MgJ^2 und $PbSO^4$; $PbSO^4$ und KFl, $PbFl^2$ und K^2SO^4; $PbSO^4$

1) Ann. chim. phys. [5] **15**, 220; Compt. rend. **86**, 1227, 1296.
2) Ann. chim. phys. [5], **15**, 238.
3) Ann. chim. phys. [5] **14**, 437.
4) Berl. Ber. **11**, 679, 1507, 2117, 2148.
5) Ann. chim. phys. [5], **14**, 190.

Digitized by Google

und KCy, $PbCy^2$ und K^2SO^4, $PbSO^4$ und $KClO^3$, $Pb(ClO^3)^2$ und K^2SO^4; $PbSO^4$ und NH^3; $PbSO^4$ und HNO^3; $PbSO^4$ und $B(OH)^3$.

In nächster Beziehung zu den früher erwähnten Untersuchungen [1]) über die **Verbrennung von Gemischen von H und CO** stehen einige Abhandlungen, auf welche verwiesen sei, da sie im Wesentlichen zu mit den früheren übereinstimmenden Resultaten geführt haben: J. H. Long [2]), Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohle; E. v. Meyer [3]) über die unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen; Schützenberger [4]), Verbrennlichkeitgrenze der Gase; D. Tommasi [5]), die Wirkung der sog. katalytischen Kraft, nach der Thermodynamik erklärt.

Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd, A. Horstmann [6]).

Anlässlich der Versuche Pictet's (Verflüssigung von Sauerstoff und Wasserstoff) macht Berthelot [7]) darauf aufmerksam, dass sowohl die Zersetzung des $KClO^3$ in $KCl + O^3$ als auch die des Natriumformiats in H^2 und $C^2O^4Na^2$ durch Hitze **exothermische Reactionen,** d. h. solche, welche nicht durch ihre Umkehrung begrenzt sind, seien.

Ueber den Einfluss der Zeit und Masse in gewissen Reactionen, bei welchen unlösliche Salze gebildet werden, macht M. M. Pattison Muir [8]) Mittheilungen. Er untersuchte zuerst die bei Zusatz von kohlensauren Alkalien zu Chlorcalciumlösung stattfindende Reaction. Er findet, dass in 5 Minuten folgende Mengen kohlensauren Calciums gebildet werden:

Na^2CO^3		$CaCl^2$	$CaCO^3$	In 60 Minuten.			
1	:	1 Mol.	74.5 Procent	1	:	1	85.9 Procent
2	:	1	92.1	2	:	1	94.3
3	:	1	94.3	3	:	1	96.9
4	:	1	100.0	4	:	1	100.0

In 30 Minuten.				In 180 Minuten.			
Na^2CO^3		$CaCl^2$					
1	:	1 Mol.	85.0	1	:	1	93.2
2	:	1	93.2	2	:	1	100.0
3	:	1	95.4				
4	:	1	100.0				

1) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 549.
2) Ann. Ch. **192,** 288.
3) J. pr. Ch. **18,** 290.
4) Les Mondes [2] **45,** 545.
5) Berl. Ber. **11,** 811; aus Instituto lombardo [2] **11,** 1.
(1–5: Pogg. Beiblt. **3,** 261.)

6) Ann. Ch. **190,** 228; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 549.
7) Ann. chim. phys. [5] **15,** 149; Bull. soc. chim. **29,** 353.
8) Ch. Soc. J. 1878, I, 27.

Digitized by Google

Aehnliche Zahlen wurden mit K^2CO^3 erhalten. Bei Einwirkung von $CaSO^4$ Lösung auf eine solche von NaCl in verschiedenen Verhältnissen fand sich, dass bei einem grossen Ueberschuss des Letzteren (14 Mol. : 1) nach 28 Tagen 32.98 p. C. des $CaSO^4$ zersetzt waren.

Mit Hülfe quantitativer Spectralanalyse hat H. Settegast[1]) einige **Massenwirkungen** studirt und zwar die Vertheilung einer Base zwichen Chromsäure und einigen andern Säuren. Als Resultat findet H. S., dass die Chromsäure von allen zur Untersuchung verwendeten Säuren mit Ausnahme der Kohlensäure, nämlich von Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Weinsäure, vollständig aus ihrer Verbindung mit der Base verdrängt wird. Die Dissociation gelöster Eisenoxydsalze ist von G. Wiedemann[2]) untersucht worden, indem es mit Hülfe des magnetischen Verhaltens der Lösungen von Eisenoxydsalzen den Grad der Zersetzung und dessen Abhängigkeit von der Natur der Säure und der Concentration ermittelte. H. Burger[3]) hat spectroskopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen angestellt.

W. Müller-Erzbach[4]) zeigt, dass dem Chlorcalcium das von ihm gebundene Wasser durch Aetznatron vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden kann, wie diess Versuche, welche zwischen 13 und 20° angestellt wurden, erwiesen. Zwei Glasröhren mit starrem, wasserhaltigem Aetznatron und starrem, wasserhaltigem Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt und dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 Milligr., während die Aetznatronröhre 16 Milligr. an Gewicht zugenommen hatte. Die Anziehung des Aetzkali's zum Wasser steht zwischen der des Aetznatrons und des Chlorcalciums.

Ueber den Stoff zu den **Urmaassen und Gewichten**, Fr. Mohr[5]).

W. A. Tilden[6]) zeigt auf die häufig vorkommenden **unbestimmten Angaben bei specifischen Gewichten** von Flüssigkeiten bei 20°, im Vergleich mit Wasser bei 0°. Da hierbei ungleiche Volumina untereinander verglichen werden, sind die Angaben genau genommen nicht specifische Gewichte. Er empfiehlt die von Sprengel beschriebenen (J. ch. Soc. [2] **11**, 577) Röhren zur Bestimmung des spec. Gewichtes, als den Pyknometern weit vorzuziehen.

---

1) Inauguraldissert. Tübingen 1878.
2) Pogg. Ann. [2] **5**, 45.
3) Berl. Ber. **11**, 1876.
4) Berl. Ber. **11**, 409.
5) Ann. Ch. **194**, 40.
6) Ch. News **38**, 300.

Digitized by Google

Folgende Bestimmungen spec. Gewichte liess **F. W. Clarke**[1]) in seinem Laboratorium ausführen:

Formel (Namen).	Spec. Gew.	Temp.	Molec. Vol.	Formel (Namen).	Spec. Gew.	Temp.	Molec. Vol.
$HgCy^2$	4,0264	12°		$(CH^3)K(COS^2)$	1,7002	15,2°	
	4,0026	22,2			1,6754		
	4,0034	14,2		$(C^2H^5K)(COS^2)$	1,5564	21,5	
$HgCy^2HgO$	4,437	19,2			1,5576		
	4,426	23,2			1,558	21,0	
$HgCy^2HgCl^2$	4,531	21,7		$K(C^4H^9(COS^2)$ Isobutylkalium-sulfocarbonat	1,3713	15,0	
	4,514	26,0			1,3832	14,5	
$HgCy^22KCy$	2,447	21,2					
	2,462	21,5		Kobaltformiat	2,1286	22,0	
	2,455	24,0			2,1080	20,2	
$HgBr^2$	5,746	18,0		Nickelformiat	2,1547	20,2	
	5,7298	16,0		Kobaltacetat	1,7031	15,7	
$HgBr^2KBr$	4,412	17,2			1,7043	18,7	
	4,419	24,5		Nickelacetat	1,7443	15,7	
	4,3996	20,5			1,7346	17,2	
$HgBr^2KBrH^2O$	3,867	20—24°		Bariummethyl-sulfat	2,273	19,2	176
$(NH^4)^2CrO^4+HgCl^2H^2O$	3,329	21,0			2,279	21,2	
				Bariumäthyl-sulfat	2,080	21,7	209
HgJ	6,231	10—19°			2,071 4	22,6	
$2KJHgJ^2+3H^2O$	4,289	23,5		Bariumpropyl-sulfat	1,839	20,5	242
	4,254	22,0			1,844		
$N(CH^3)^4J+HgJ^2$	3,968—	23—24		Bariumisobutyl-sulfat	1,778	21,2	275
	4,003				1,743	24,2	
$N(CH^3J)^4$	1,827	17,0		Bariumamyl-sulfat	1,623	21,2	308
	1,831	19,2			1,632	22,0	
$CdCl^2$	3,938	23,0		$PtCl^4+2KCl$	3,2909	21,0	
$CdCl^2+H^2O$	3,339	18,2			3,3056	20,3	
	3,320	23,2		$H^2TeO^4+2H^2O$	2,9999	25,5	
	3,314	23,6			2,9649	26,5	
$CdCl^2+SrCl^2+7H^2O$	2,718	24,0		H^2TeO^4	3,425	18,8	
					3,458	19,1	
$CdCl^2+BaCl^2+4H^2O$	2,952	24,5			3,440	19,2	
	2,966	25,2		$(NH^4)^2TeO^4$	3,024	24,5	
					3,012	25,0	

Structur einiger Mineralien, Gaudin[2]).

Ueber die **Aetzfiguren der Alaune,** F. Klocke[3]). Die Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen der Alaune sind dreiseitige, vertiefte Pyramiden. Die Durchschnittslinien derselben mit den geätzten Flächen bilden gleichseitige Dreiecke, welche derart orientirt sind, dass ihre Seiten den Oktaëderkanten parallel, die Spitzen aber gegen letztere gekehrt sind. Die Kanten und die Spitze der negativen Aetz-

1) Sillim. amer. J. **16**, 201; Berl. Ber. **11**, 1504.
2) Compt. rend. **87**, 66.
3) Groth. Z. **2**, 126; Pogg. Beiblt. **2**, 468.

Digitized by Google

pyramide sind vollkommen scharf. Ueber die Grösse der Aetzfiguren gibt es keine Regel, ebensowenig über die Vertheilung. Die vertiefte Spitze erscheint selten abgestumpft durch eine Fläche, welche der geätzten Oktaëderfläche parallel ist. Auf den Hexaëderflächen entstehen vertiefte, vierseitige Pyramiden; der Umriss auf den Hexaëderflächen ist ein Quadrat, dessen Seiten parallel sind der Kante $\infty O \infty : O$. Auf dem Dodekaëderflächen entstehen nur kleine, in der Mitte etwas breiten Furchen parallel den angrenzenden Oktaëderkanten. Die Aetzfiguren entstehen momentan bei jeder noch so flüchtigen Berührung mit Wasser oder einem feuchten Körper. Ihre Grösse ist unveränderlich, bis zu ihrem Verschwinden in Lösungen, welche den Krystall stark angreifen. Auch der Grad der Vertiefung ist constant. Bei der Auflösung von Alaunen bilden sich Aetzfiguren nur im Moment der Einlegung, verschwinden dann und erscheinen nicht mehr. Es ist aus mehreren Gründen wahrscheinlich, dass die die Aetzfiguren bildenden Flächen gesetzmässige Krystallflächen sind; doch ergeben sich für jeden Krystall andere Winkel. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Octaëderflächen gehören Triakisoctaëdern ($m O$) an; der Werth von m schwankt zwischen 1,1547 und 1,3908. Auf den Hexaëderflächen erscheinen in den Aetzfiguren Flächen, die Ikositetraëdern angehören und zwar $30 O 30$ bis $15 O 15$. Durch Salz- oder Salpetersäure werden sechsflächige, vertiefte Pyramiden auf den Alaunoktaëderflächen erzeugt, wovon drei Triakisoctaëdern und drei Ikositetraëdern angehören. Die Säuren erzeugen jedoch nur bei bestimmter Concentration derartige Aetzfiguren: zu starke rufen gar keine hervor, zu verdünnte dagegen Wasserfiguren. Am besten erhält man die Säureätzfiguren durch Eintauchen in eine nahezu gesättigte Lösung von Alaun in Säure. Schwefel- und Essigsäure lieferten nur Wasserfiguren. Verdünnte Natronlauge erzeugt sehr flache dreiseitige Aetzfiguren, eine breite Octaëderfläche darbietend und nur von einer schmalen Stufe, aus Flächen eines Triakisoctaëders gebildet, eingefasst. Mit Aetzfiguren bedeckte Alaune werden in gesättigter Lösung bei Verdunstung schnell ausgeheilt. Legt man einen Kaliumkrystall in eine nicht ganz gesättigte Lösung von Eisenalaun, so erscheinen auf den Octaëderflächen Aetzfiguren, auf Hexaëderflächen dagegen Fortwachsungen in Gestalt von Octaëderspitzen, sodass man hier den interessanten Fall direct vor Augen hat, dass ein und derselbe Krystall in der Richtung senkrecht zu den Octaëderflächen abgeschmolzen wird, während er in den zum Hexaëder normalen Richtungen gleichzeitig wächst. Pfaundler[1]) und Handl[2]) geben an, dass Wachsen und Abschmelzen eines Krystalls in seinen für die

1) Wien. Ber. 59, II, 201 (1869). 2) Wien. Ber. 66, II, 136 (1872).

Digitized by Google

Temperatur genau gesättigten Lösung einander das Gleichgewicht halten. Lecoq de Boisbaudran [1]) behauptet, dass ein Krystall kleinen Veränderungen der Temperatur gegenüber sich überhaupt »träge« verhalte. Nach F. Klocke [2]) liefert das momentane Auftreten von Aetzeindrücken auf Alaunkrystallen in gesättigter Alaunlösung bei ganz geringfügiger Verdünnung den directen Beweis für die Richtigkeit der Theorie Pfaundler's. Beiläufig macht Klocke darauf aufmerksam, dass einseitig abgeschmolzene Krystalle beim Weiterwachsen bisweilen einen Pseudo-Hemimorphismus zur Schau tragen. K. v. Hauer [3]) gab an, dass Krystalle, in eine gesättigte Lösung eines isomorphen Salzes gelegt, nicht angegriffen werden, wenn sie schwerer löslich sind, als das gelöste Saltz. Klocke [4]) beobachtete jedoch auch in diesem Falle Aetzfiguren, also Lösung. Daneben bilden sich aber auch Fortwachsungen von dem gelösten Salz, welche sich durch einen »Wachsthumshof«, d. h. eine Zone von grösserer Concentration der Flüssigkeit erklären lassen. Alaunkrystalle, die in übersättigte und in erkaltende Lösungen gelegt werden, zeigen keine Aetzfiguren, dagegen erscheinen dergleichen bei Einlegung in gesättigte, gemischte Lösungen. Gemischte Alaune erhalten in gesättigten einfachen Lösungen keine Aetzfiguren, sondern sie werden nur unregelmässig angefressen. Alaune wachsen in isomorphen Lösungen niemals so fort, wie in ihren eigenen. Die Fortwachsungen lassen folgende vier Typen erkennen: 1) Octaëdrische Fortwachsungen sind dem Kernkrystall vollkommen parallel orientirt; sie sind sehr häufig. 2) Triakisoctaëdrische Fortwachsungen kommen nur sehr selten vor; es sind sehr flache dreiseitige Pyramiden, deren Grunddreieck in Kanten und Ecken dieselbe Lage hat, wie die Octaëderfläche des fortwachsenden Kernkrystalls. 3) Unregelmässig umrandete, aber doch noch gesetzmässige Fortwachsungen. 4) Neubildungen mit dem Kernkrystall nicht paralleler Molecularstructur entstehen, wenn die Lösung stark übersättigt oder in merklicher Abkühlung begriffen ist.

Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol, J. Stefan [5]).

A. Kossel [6]) hat die **chemischen Wirkungen der Diffusion** (Dialyse) untersucht. Eine Lösung von Eisenchlorid wird durch Dialyse zerlegt, indem mehr Salzsäure diffundirt, als dem diffundirten Eisenoxyd äquivalent ist. Bei Chlormagnesium ergab sich eine schnel-

1) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 423.
2) Ber. d. Verh. naturf. Gesellsch. Freiburg **7**, 2, 261 (1878); Pogg. Beibl. **2**, 470.
3) Wien. Ber. **53**, II, 221 (1866).
4) Ber. d. Verh. naturf. Gesellsch. Freiburg **7**, 3, 1 (1878); Pogg. Beibl. **3**, 61.
5) Wien. Ber. **77**, II, 371; Pogg. Beibl. **3**, 140.
6) Z. phys. Ch. **2**, 158.

Digitized by Google

lere Diffusion der Basis als der Säure, bei Brechweinstein eine schnellere des Kaliums als des Antimons. Jodlithium wird nicht durch Dialyse zersetzt. Die Beobachtungen an Syntonin und Eiweisslösung haben lediglich physiologisches Interesse. Auf eine Abhandlung von G. Wiedemann[1]) über Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze sei verwiesen. Eine Abhandlung von J. Stefan[2]) über Diffusion der Flüssigkeiten enthält im Wesentlichen eine Besprechung der Untersuchungsmethoden.

Wärme.

Ueber ein allgemeines Gesetz, die **Ausdehnung der Körper** betreffend, und über ihre moleculare Anziehung in Beziehung zur Temperatur, M. Levy[3]); Bemerkung hierzu, H. F. Weber[4]); Erwiederung M. Levy[5]); Bemerkungen zu dem Aufsatz von Levy, L. Boltzmann[6]); Erwiederung hierauf, M. Levy[7]); über die Ausdehnung der erwärmten Körper und den von ihnen ausgeübten Druck, de Saint Venant[8]), über die Energie eines Körpers und seine spec. Wärme, R. Clausius[9]); Bemerkungen zu dem Aufsatz von Levy, Massieu[10]); Erwiderung auf verschiedene Mittheilungen, M. Levy[11]).

M. Avenarius[12]) untersuchte die **Volumänderung einer Flüssigkeit durch Temperatur und Druck.**

E. H. Amagat[13]) hat ein Gas (welches?) dem Druck einer schliesslich auf 300 Meter Höhe anwachsenden Quecksilbersäule ausgesetzt. Die erhaltenen Werthe sind zwischen Atmosphären:

p	p^1	pv : p′v′ reducirt auf p′ = 2p.
31,176	57,315	1,0048
57,315	87,263	1,0014
57,315	98,396	1,0015
57.315	108,684	0,9985

Die Reduction von $\frac{pv}{p'v'}$ ist nach einer früher von Amagat gegebenen

1) Pogg. Ann. [2] 5, 45.
2) Wien. Anz. 1878, 222.
3) Compt. rend. 87, 449, 488, 676.
4) Compt. rend. 87, 517.
5) Compt. rend. 87, 554.
6) Compt. rend. 87, 593, 773.
(3)–(6): Pogg. Beibl.
7) Compt. rend. 87, 649.
8) Compt. rend. 87, 713.
9) Compt. rend. 87, 718.
(7)–(9): 2, 14.
10) Compt. rend. 87, 731.
11) Compt. rend. 87, 826.
(10)–(11): Pogg. Beibl. 2, 14.
12) Mel. ph. ch. 10, 697; Pogg. Beibl. 2, 211; s. auch Amagat, Compt. rend. 85, 27, 139; Ann. chim. phys. [5] 11, 520; Pogg. Beibl. 1, 488.
13) Compt. rend. 87, 432; Pogg. Beibl. 2, 684.

Digitized by Google

Formel ausgeführt. Die Temperatur des Gases betrug ca. 18,5°. Auch A. Winkelmann[1]) hat über die **Abweichung der Gase** (Aethylens) vom **Boyle'schen Gesetz** zwischen 0 und 100° eine Mittheilung gebracht.

E. Lecher[2]) bestimmte die **spec. Wärme der Mischungen von Methylalkohol und Wasser.** Er theilt nun ausführlich diese Untersuchung mit und sucht die Widersprüche seiner Angaben mit denen Dupré's[3]) zu erklären.

Ueber die Bestimmung der beiden spec. Wärmen und der charakteristischen Function eines beliebigen Körper's, A. Phillips[4]); Bemerkungen hiezu M. Levy[5]).

R. Rühlmann[6]) stellt aus den **thermochemischen Zahlen** J. Thomsen's eine Tabelle zusammen aus welcher sich ergibt, dass die Unterschiede in den bei Bildung der Wasserstoff- und Metallverbindungen der Halogene auftretenden Cal. eine gewisse Regelmässigkeit unter einander aufweisen, so zwar, dass bei Bildung eines Chlorids RCl stets 10940 Cal. mehr frei werden, als bei Bildung des Bromids RBr, ferner dass die Unterschiede RCl und RJ ca. 26,150 Cal., RCl^2 und RBr^2 21880, RCl^2 und RJ^2 52300, RCl^3 und RBr^3 32820 und RCl^3 und RJ^3 78450, und dass nur beim Gold eine Ausnahme bestehe, insofern $AuCl^3$—$AuBr^3$ = 22180 sei. Die hier aufgeführten Differenzen sind nun nahezu einfache Multiple von 5350 und R. R. berechnet daraus, dass der **Affinitätsunterschied** zwischen Chlor und Brom sich zu dem zwischen Chlor und Jod verhält wie 2 : 5; denn wir haben als Differenzen zwischen Chlor und Brom:

10940 (Cl—Br) = 2.5350
21880 (Cl^2—Br^2) = 4.5350
32820 (Cl^3—Br^3) = 6.5350

und als Differenzen zwischen Chlor und Jod

26150 (Cl—J) = 5.5350
52300 (Cl^2—J^2) = 10.5350
78450 (Cl^3—J^3) = 15.5350

Die **Lösungswärme** der Nitrate, Sulfate, Dithionate[7]) und einiger anderer Salze. (J. Thomsen)[8]). Im Anschluss an die thermochemischen Untersuchungen über Lösungswärmen der Haloïdverbindungen[9]) fügen wir im Folgenden eine tabellarische

1) Pogg. Ann. [2] **5**, 92.
2) Wien. Ber. **76**, II, 937; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 564. s. auch Pogg. Beibl. **2**, 250, 651 und F. J. M. Page, Nat. **17**, 320; Pogg. Beibl. **2**, 250.
3) R. Soc. Proc. **20**, 336.
4) Compt. rend. **86**, 1288, 1351.
5) Compt. rend. **86**, 1391.
6) Pogg. Ann. [2] **3**, 461.
7) J. pr. Ch. [2] **17**, 165. } Pogg. Beibl. **3**, 67.
8) Berl. Ber. **11**, 1021. }
9) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 592.

Digitized by Google

Uebersicht bei über die Lösungswärmen der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze. Die Mehrzahl der untersuchten Salze war im Wasser löslich, und daher ihre Lösungswärme direct zu messen. Bezugnehmend auf eine Bemerkung von Berthelot[1]), welcher die von Thomsen früher[2]) gegebenen Zahlen als ungenau hingestellt hatte, hat dieser zunächst an einigen leicht darzustellenden, wasserfreien und luftbeständigen Salzen und dann besonders an dem Beispiel des Natriumsulfats, dessen Lösungswärme sich mit seinem physikalischen Zustand sehr ändert, gezeigt, dass die Berthelot'schen Angaben nicht den Grad von Genauigkeit haben, wie seine eigenen.

Formel.	Wasser-mol. der Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Analyse.
KNO^3	200	— 8250	
$KClO^3$	400	—10040	
$KBrO^3$	200	— 9760	
K^2CO^3	400	+ 6490	
$K^2CO^3 . {}^1/_2H^2O$	400	+ 4280	0,507
$K^2CO^2 . {}^3/_2H^2O$	400	— 380	1,550
K^2SO^4	400	— 6380	
$K^2S^2O^5$	500	—13010	
$K^2S^3O^6$	500	—12460	
$K^2S^4O^6$	500	—13150	
$K^2Cr^2O^7$	400	—16700	
$K^2Mn^2O^8$	1000	—20790	
$NaNO^3$	200	— 5030	
Na^2CO^3	400	+ 5640	
$Na^2CO^3 . H^2O$	400	+ 2250	1,00
$Na^2CO^3 . 2H^2O$	400	— 70	
$Na^2CO^3 . 10H^2O$	400	—16160	10,03
$Na^2S^2O^3 . 5H^2O$	400	—11370	
Na^2SO^4	400	+ 460	[3])
	400	+ 170	[4])
$Na^2SO^4 . H^2O$	400	— 1900	
$Na^2SO^4 . 10H^2O$	400	—18760	10,00
Na^2HPO^4	400	+ 5640	
$Na^2HPO^4 . 2H^2O$	400	— 390	
$Na^4HPO^4 . 12H^2O$	400	—22830	12,00
$Na^2NHH^4PO^4 . 4H^2O$	800	—10750	
$Na^2S^2O^6$	400	— 5370	
$Na^2S^2O^6 . 2H^2O$	400	—11650	2,13
$Na^4P^2O^7$	800	+11850	
$Na^4P^2O^7 . 10H^2O$	800	—11670	10,27

Formel.	Wasser-mol. der Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Analyse.
$LiNO^3$	100	+ 300	
Li^2SO^4	200	+ 6050	
$Li^2SO^4 . H^2O$	400	+ 3410	1,10
$BaSO^4$	—	— 5580	
BaN^2O^6	400	— 9400	
$BaCl^2O^6 + H^2O$	600	—11240	
$BaS^2O^6 . 2H^2O$	400	— 6930	2,00
$Ba(PO^2H^2)^2 . H^2O$	800	+ 290	
$Ba(C^2H^5SO^4)^2 . 2H^2O$	800	— 4970	
SrN^2O^6	400	— 4620	
$SrN^2O^6 . 4H^2O$	400	—12300	4,02
$SrS^2O^6 + 4H^2O$	400	— 9250	4,16
CaN^2O^6	400	+ 3950	
$CaN^2O^6 . 4H^2O$	400	— 7250	4,20
$CaS^2O^6 . 4H^2O$	400	— 7970	4,14
$MgSO^4$	400	+20280	
$MgSO^4 . H^2O$	400	+13300	
$MgSO^4 . 7H^2O$	400	— 3800	7,00
$MgN^2O^6 . 6H^2O$	400	— 4220	6,06
$MgS^2O^6 . 6H^2O$	400	— 2960	6,22
$ZnSO^4$	400	+18430	
$ZnSO^4 . H^2O$	400	+ 9950	
$ZnSO^4 . 7H^2O$	400	— 4260	7,00
$ZnN^2O^6 . 6H^2O$	400	— 5840	5,94
$ZnS^2O^6 . 6H^2O$	400	— 2420	6,08
$CdSO^4$	400	+10740	

1) Compt. rend. 77, 26.
2) Berl. Ber. 6, 410.
3) Geschmolzenes Salz.
4) Verwittertes Salz.

Digitized by Google

Formel.	Wassermol. der Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Analyse.	Formel.	Wassermol. der Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Analyse.
$CdSO^4 . H^2O$	400	+ 6050		$CuSO^4 . 5H^2O$	400	— 2750	5,00
$CdSO^4 . {}^8/_3H^2O$	400	+ 2660	2,66	$CuN^2O^6 . 6H^2O$	400	—10710	6,01
$CdN^2O^6 . H^2O$	400	+ 4180	1,00	$CuS^2O^6 . 5H^2O$	400	— 4870	5,00
$CdN^2O^6 . 4H^2O$	400	— 5040	4,19				
				PbN^2O^6	400	— 7610	
$MnSO^4$	400	+13790		$PbS^2O^6 . 4H^2O$	400	— 8540	4,14
$MnSO^4 . H^2O$	400	+ 7820					
$MnSO^4 . 5H^2O$	400	+ 40	5,02	$TlNO^3$	300	— 9970	
$MnS^2O^6 . 6H^2O$	400	— 1930	6,04	Tl^2SO^4	800	— 8280	
$FeSO^4 . 7H^2O$	400	— 4510		$AgNO^3$	200	— 5440	
				Ag^2SO^4	1400	— 4480	
$CoSO^4 . 7H^2O$	800	— 3570	7,10	$Ag^2S^2O^6 . 2H^2O$	400	—10360	2,38
$CoN^2O^6 . 6H^2O$	400	— 4960	6,08				
				$BeSO^4 . 4H^2O$	400	+ 1100	4,00
$NiSO^4 . 7H^2O$	800	— 4250	7,03	$Y^2(SO^4)^3 . H^2O$	1200	+10680	8,04
$NiN^2O^6 . 6H^2O$	400	— 7470	5,93	$Di^2(SO^4)^3 . 8H^2O$	1200	+ 6320	8,82
$NiS^2O^6 . 6H^2O$	400	— 2420	6,08	$Ce^2(SO^4)^3 . 4,4H^2O$	1200	+16130	4,38
$CuSO^4$	400	+15800		NH^4NO^3	200	— 6320	
$CuSO^4 . H^2O$	400	+ 9320		$(NH^4)SO^4$	400	— 2370	

Die Bedeutung der vorstehenden Tabelle ist aus den Bezeichnungen am Kopfe klar; unter der Spalte »Analyse« ist das Resultat der Analyse der wasserhaltigen Salze enthalten, indem die gefundene Anzahl Wassermolecüle angegeben ist. Aus diesen Zahlen ergibt sich für die wasserfreien Salze bald eine positive, bald eine negative Lösungswärme, und zwar gelten für die Salze, wenigstens nach den Thomsen'schen Untersuchungen, dieselben Gesetze, wie für die Haloïdverbindungen. Als Wärmetönung der Hydratbildung der Salze, die als Differenz der Lösungswärme des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes resultirt, sind folgende Zahlen berechnet:

$(Na^2HPO^4, 12H^2O)$ . . .	28470	$(MnSO^4, 5H^2O)$ . . .	13750
$Na^4P^2O^7, 10H^2O)$ . . .	23520	$(CaN^2O^6, 4H^2O)$ . . .	11200
$(Na^2CO^3, 10H^2O)$ . . .	21800	$(SrN^2O^6, 4H^2O)$ . . .	7680
$Na^2SO^4, 10H^2O)$ . . .	19220	$(CdSO^4, {}^8/_3H^2O)$ . . .	8080
$(MgSO^4, 7H^2O)$ . . .	24070	$(Na^2S^2O^6, 2H^2O)$ . . .	6280
$(ZnSO^4, 7H^2O)$	22660	$(K^2CO^3, {}^3/_2H^2O)$ . . .	6870
$(CuSO^4, 5H^2O)$	18550	(Li^2SO^4, H^2O)	2640

Hiernach steigt die Wärmetönung der Hydratbildung mit der Anzahl Wassermolecüle. Regelmässigkeiten in der Grösse der Lösungswärmen zeigen sich anscheinend direct nicht, wohl aber in der Differenz der Lösungswärmen einiger verwandter Salze, wie in folgender kleiner Tabelle:

Digitized by Google

	R = K	R = Na	R = Tl	R = NH^4
R^2SO^4	— 6380	+ 460	— 8280	— 2370
$R^2N^2O^6$	—17040	—10060	—19940	—12640
Differenz	10660	10520	11660	10270

In grösserer Ausdehnung findet diese Regelmässigkeit bei den Haloïdverbindungen statt; so ist z. B.:

Kalium und Natrium.

Na^2Cl^2—K^2Cl^2 = 6520 = 2 · 3260
Na^2Br^2—K^2Br^2 = 9780 = 3 · 3260
Na^2J^2—K^2J^2 = 12660 = 4 · 3165
Na^2PtCl^6—K^2PtCl^6 = 22300 = 7 · 3186
Na^2PtBr^6—K^2PtBr^6 = 22250 = 7 · 3179.

Blei und Silber.

$PbCl^2$—Ag^2Cl^2 = 24900 = 4 · 6225
$PbBr^2$—Ag^2Br^2 = 30160 = 5 · 6032
PbJ^2—Ag^2J^2 = 36400 = 6 · 6067.

Lithium und Natrium.

Li^2Cl^2—Na^2Cl^2 = 6 · 3207
Na^2Cl^2—K^2Cl^2 = 2 · 3260.

Magnesium, Calcium, Strontium und Barium; wasserfrei.

$MgCl^2$—$CaCl^2$ = 6 · 3085
$CaCl^2$—$SrCl^2$ = 2 · 3135
$SrCl^2$—$BaCl^2$ = 3 · 3033.

Wasserhaltig.

$CaCl^2 \cdot 6H^2O$—$SrCl^2 \cdot 6H^2O$ = 1 · 3160
$CaBr^2 \cdot 6H^2O$—$SrBr^2 \cdot 6H^2O$ = 2 · 3055.

Kupfer, Barium und Zinn.

$CuCl^2$—$BaCl^2$ = 3 · 3003
$CuBr^2$—$BaBr^2$ = 1 · 3270
$CuCl^2 \cdot 2H^2O$—$BaCl^2 \cdot 2H^2O$ = 3 · 3047
$CuCl^2 \cdot 2H^2O$—$SnCl^2 \cdot 2H^2O$ = 3 · 3193.

Zink und Cadmium.

$ZnCl^2$—$CdCl^2$ = 4 · 3155
$ZnBr^2$—$CdBr^2$ = 5 · 2918
ZnJ^2—CdJ^2 = 4 · 3068.

Aluminium, Eisen und Gold.

Al^2Cl^6—Fe^2Cl^6 = 30 · 3011
Fe^2Cl^6—Au^2Cl^6 = 18 · 3025.

Phosphor, Arsen und Antimon.

PCl^3—$AsCl^3$ = 15 · 3171
$AsCl^3$—$SbCl^3$ = 3 · 3537.

Es ist zu beachten, wie hier die constanten Zahlen um 3000 eine Rolle spielen.

Digitized by Google

Eine Abhandlung von J. Thomsen [1]) über die **Constitution der wasserhaltigen Salze** enthält hauptsächlich die Messung der Wärmetönung, die der Bindung der einzelnen Wassermolecüle des Salzes entspricht. Bedeutet Lo die Lösungswärme der wasserfreien Verbindung, Lm diejenige der Verbindung mit dem Maximum an Wassergehalt (mit m Mol. H^2O) und Ln diejenige der nur n Mol. H^2O enthaltenden Verbindung, so ist Lo—Lm die Wärmetönung bei der Aufnahme sämmtlicher m Wassermolecüle, dagegen Lo—Ln diejenige bei der Aufnahme der ersten n Wassermolecüle. Es ist dann $\frac{Lo-Lm}{m}$ die mittlere Wärmetönung für die Bindung eines Wassermolecüls, und ist dasselbe aus den in den früher gegebenen Zahlen für die meisten der in der vorliegenden Untersuchung behandelten Salze zu berechnen. Ist ferner: $\frac{Lo-Lm}{m} = \frac{Lo-Ln}{n}$, d. h. die mittlere Wärmetönung für sämmtliche Molecüle gleich der mittleren für die erstere n, so kann man schliessen, dass sämmtliche Wassermolecüle mit gleich grosser Wärmetönung gebunden sind. Letzteren Fall hat Thomsen nur bei pyrophosphorsaurem Natron ($Na^4P^2O^7 + 10H^2O$) gefunden. Wir fügen im folgenden die von Thomsen mit dem Namen »Hydrationsformeln der Salze« bezeichneten Gleichungen bei, die in gedrängter Kürze die Resultate der Beobachtung für die näher untersuchten Salze anschaulich wiedergeben:

($Na^4P^2O^7$, Aq) = 10 . 2352—11670^c
(Na^2HPO^4, Aq) = 2.3015 + 10.2244—22830^c
(Na^2SO^4, Aq) = 1.2360 + 9.1873—18760^c
(Na^2CO^3, Aq) = 1.3382 + 1.2234 + 6.2109 + 2.1764—16160^c
($MgSO^4$, Aq) = 1.6980 + 1.2250 + 2.3405 + 2.2170 + 1.3700—3800^c
($MnSO^4$, Aq) = 1.5990 + 1.1600 + 2.1980 + 1.2200 + 40^c
($ZnSO^4$, Aq) = 1.8484 + 2.2346 + 1.1745 + 2.2178 + 1.3417—4260^c
($CuSO^4$, Aq) = 1.6460 + 2.2350 + 1.2180 + 1.3410—2750^c
($CdSO^4$, Aq) = 1.4690 + $\frac{5}{3}$.2034 + 2660^c
($K^2MgS^2O^8$, Aq) = 2.4930 + 2.2950 + 2.2430—10020^c
($K^2ZnS^2O^8$, Aq) = 2.3731 + 2.2728 + 2.3445—11900^c
($K^2CuS^2O^8$, Aq) = 2.5303 + 2.2933 + 2.3186—13570^c
($K^2MnS^2O^8$, Aq) = 2.4647 + 2.1760—6435^c
(Na^2PtCl^6, Aq) = 2.4320 + 2.2540 + 2.2725—10630^c
($SrCl^2$, Aq) = 1.5260 + 1.3800 + 2.2460 + 2.2330—7500^c
($BaCl^2$, Aq) = 1.3170 + 1.3830—4930^c
($CaCl^2$, Aq) = 4.3845 + 2.5175—4340^c
($MgCl^2$, Aq) = 20798[2]) + 1.5200 + 2.3520 + 2950^c
(K^2CO^3, Aq) = $\frac{1}{2}$.4420 = 1.4460—380^c.

1) J. pr. Ch. 18, 1; Pogg. Beibltt. 3, 342. 2) Für die drei ersten Wassermolecüle.

Digitized by Google

Diese Formeln geben erstens die Wärmetönung bei der Aufnahme der einzelnen Wassermolecüle in den ersten Gliedern bis zum letzten, dann im letzten Glied selbst die Lösungswärme des Salzes mit dem Maximum an Wassergehalt, so dass die Lösungswärme des wasserfreien Salzes sich aus der Summe sämmtlicher Glieder ergibt. Die Lösungswärme der theilweise entwässerten Salze ist demnach die Summe der entsprechenden Glieder. Die Zahlen sind vielfach aus den durch den Versuch erhaltenen Daten mittelst Interpolationsforformeln berechnet worden, da es nicht immer möglich war, den Wassergehalt genau auf eine ganze Anzahl von Molecülen zu reduciren. Als besonders bemerkenswerth führt Thomsen an, dass die Wassermolecüle sehr oft paarweise mit derselben Wärmetönung auftreten; dieses Verhalten deutet darauf hin, dass diese Wassermolecüle symmetrisch im Molecül des Salzes gelagert werden, oder und vielleicht wahrscheinlicher, dass das Moleculargewicht des Wassers doppelt so hoch ist, wie das des Wasserdampfes.

Von Berthelot liegen folgende auf **Thermochemie** bezüglichen Abhandlungen vor: Einige Fundamentalzahlen der Thermochemie[1]); Untersuchungen über Jodsäure[2]); über einige Hydrate der Haloïdsäuren[3]); über die Lösungswärme des Natriumsulfats[4]); über die Affinitätsverhältnisse und die wechselseitige Verdrängung des Sauerstoffs und der Halogene[5]); über die Neutralisationswärme der Ueberchlorsäure[6]); verschiedene thermische Bestimmungen[7]); reciproke Stellvertretungen zwischen Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen in Verbindung mit Wasserstoff[8]); reciproke Stellvertretung zwischen schwachen Säuren[9]); über die thermische Bildung der Verbindungen des Kohlenoxyds mit anderen Elemementen[10]); Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch Metalle[11]); Reaction zwischen Quecksilber und Chlorwasserstoffsäure[12]); neue Beobachtungen über die bei Mischen von H^2O mit Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge[13]); Untersuchungen über das Princip des Arbeitsmaximums und über die freiwillige Zersetzung des Barium-

1) Ann. chim. phys. [5] **18**, 5.
2) Ann. chim. phys. [5], **18**, 20.
3) Ann. chim. phys. [5] **14**, 368; Compt. rend. **86**, 279.
4) Ann. chim. phys. [5] **14**, 445.
5) Compt. rend. **86**, 628, 787, 959, 920.
6) Bull. soc. chim. **29**, 4.
7) Compt. rend. **87**, 573.
8) Compt. rend. **87**, 667.
9) Compt. rend. **87**, 671.
10) Compt. rend. **87**, 571.
11) Compt. rend. **87**, 619.
12) Compt. rend. **87**, 673.
13) Ann. chim. phys. [5] **14**, 443.

Digitized by Google

superoxydhydrats [1]). Isambert [2]) veröffentlicht thermochemische Untersuchungen über die Bildung der Ammoniakverbindungen der Chlormetalle; J. Ogier [3]) über die Bildung von Phosphor- und Arsenwasserstoff; F. Morges [4]) über chromsaure Salze; W. Louguinine über einige Substitutionsprodukte der Essigsäure und der Benzoësäure [5]) und über Derivate des Phenols [Nitro, (o- und p-) Mono- und Di-chlorphenol] [6]). Auf eine Abhandlung von J. Thomsen [7]), worin Verf. Berthelot's thermochemische Untersuchungen kritisirt, sei verwiesen.

Relative **Affinitäten** der Halogene zu Sauerstoff (Berthelot) [8]).

Volumänderung der Flüssigkeiten durch **Absorption von Gasen** (J. J. Mackenzie und E. L. Nichols) [9]).

F. Guthrie [10]) hat seine früheren Untersuchungen [11]) über **Salzlösungen und gebundenes Wasser** fortgesetzt.

Vom **Krystallisiren übersättigter Lösungen** handeln einige Abhandlungen von Ch. Tomlinson [12]). Auch D. Gernez [13]) veröffentlichte eine Abhandlung über diesen Gegenstand.

Ch. Tellier [14]) zeigt an, dass er Trimethylamin anwende zur **Erzeugung sehr intensiver Kälte**; wie, ist nicht angegeben. Tosella [15]) erwähnt einer Eismaschine von enormer Leistungsfähigkeit.

Beziehungen zwischen **Schmelzpunkten** der Elemente und ihren **Ausdehnungscoëfficienten** (Th. Carnelly) [16]).

Auf Mittheilungen von Wichandler Roberts [17]) über die Schmelzpunkte, die Sonderung und die Dichtigkeiten gewisser Silber-, Kupfer und Gold-Kupfer-**Legirungen** sei verwiesen; ebenso auf eine Abhandlung von E. Wiedemann [18]) über die Ausdehnung und Abkühlungsgeschwindigkeit des Rose'schen und Lipowitz'schen Metallgemisches; die

1) Ann. chim. phys. [5] **14**, 433.
2) Compt. rend. **86**, 968.
3) Compt. rend. **87**, 210.
4) Compt. rend. **86**, 1443; **87**, 15.
5) Compt. rend. **86**, 1329.
6) Compt. rend. **86**, 1392.
7) Berl. Ber. **11**, 2183.
8) Ann. chim. phys. [5] **15**, 185.
9) Pogg. Ann. [2] **8**, 134.
10) Phil. Mag. [5] **6**, 35, 105; Pogg. Beibltt. **2**, 544.
11) Jahresb. f. r. Ch. 1875, 451; 1876, 426.
12) Bemerkungen über übersättigte Salzlösungen, R. Soc. Proc. **26**, 523; **27**, 121; über die Wirkung der Gefässwände bei der Erhaltung übersättigter Lösungen, R. Soc. Proc. **27**, 189; über die Wirkung des Ozons auf die das Krystallisiren einleitenden Substanzen, R. Soc. Proc. **27**, 290.
13) Pogg. Beibltt. **2**, 241 aus Ann. de l'éc norm. [2] **6**, 1.
14) Compt. rend. **86**, 368.
15) Compt. rend. **86**, 775, 810.
16) Berl. Ber. **11**, 2289.
17) Ann. chim. phys. [5] **13**, 111; Pogg. Beibltt. **2**, 322.
18) Pogg. Ann. [2] **3**, 237.

Digitized by Google

mehrfachen Schmelzpunkte der Legirungen und über die spec. Wärme der Quecksilberlegirungen.

Unter Anwendung seiner früher beschriebenen Methode [1]) bestimmte Thomas Carnelley [2]) eine grosse **Anzahl von Schmelzpunkten.** H^3BO^3 schmilzt bei 186°; $AgNO^3$ 217°; $C^2H^2O^4$ 203°; $HgBr^2$ 242°; $LiNO^3$ 267°; Tl^2CO^3 273°; $HgCl^2$ 293°; $SbFl^3$ 292°; $NaClO^3$ 302°; $NaNO^3$ 316°; KNO^3 339°; $KClO^3$ 359°; PbI^2 383°; $Ag^4V^2O^7$ 383°; $Ag^{12}V^8O^{26}$ 384°; $Tl^{12}V^8O^{26}$ 292°; $ZnBr^2$ 394°; CdI^2 404°; $Tl^{12}V^{10}O^{31}$ 404°; Hg^2Br^2 405°; Cu^2Cl^2 434°; TlI 439°; LiI 446°; ZnI^2 446°; AgCl 451°; $Tl^4V^2O^7$ 454°; TlBr 458°; $AgPO^3$ 482°; $CuCl^2$ 498°; $PbCl^2$ 489°; $PbBr^2$ 499°; SrI^2 507°; $CdFl^2$ 520°; AgI 527°; $CdCl^2$ 541°; LiBr 547°; $Ca(NO^3)^2$ 561°; $Na^2B^4O^7$ 561°; $NaVO^3$ 562°; $Na^{12}V^8O^{26}$ 562°; Tl^3VO^4 566°; $CdBr^2$ 571; $Ba(NO^3)^2$ 593°; Bo^2O^3 577°; $2(NaVO^3)V^2O^5$ 581°; $Ag^4P^2O^7$ 585°; LiCl 598°; Cu^2I^2 601°; $NaPO^3$ 617°; NaI 628°; $SrBr^2$ 630°; CaI^2 631°; Tl^2SO^4 632°; KI 634°; $Ca(VO^3)^2V^2O^5$ 637°; RbI 642°; $Sr(NO^3)^2$ 645°; $Na^4V^2O^7$ 654°; Ag^2SO^4 654°; V^2O^5 658°; $CaBr^2$ 676°; RbBr 683°; Li^2CO^3 695°; $MgBr^2$ 695°; KBr 699°; NaBr 708°; $MgCl^2$ 708°; RbCl 710°; $CaCl^2$ 719°; $2(Pb^2V^2O^7)PbO$ 731°; KCl 734°; $ZnFl^2$ 734°; RbFl 753°; MoO^3 759°; NaCl 772°; KFl 789°; $Pb(PO^3)^2$ 800°; LiFl 801°; $Pb^2P^2O^7$ 806°; $BaBr^2$ 812°; Na^2CO^3 814°; Li^2SO^4 818°; $SrCl^2$ 825°; K^2CO^3 834°; Na^2SO^4 861°; $Pb^5(VO^4)^3Cl$ 802°; $Pb(VO^3)^2$ 849°; Ag^3PO^4 849°; Li^3PO^4 857°; $Ba^2V^2O^7$ 863°; Na^3VO^4 866°; $Na^4P^2O^7$ 888°; NaFl 902°; $CaFl^2$ 902°; $SrFl^2$ 902°; $BaFl^2$ 908°; Cu^2Fl^2 908°; $MgFl^2$ 908°. Die meisten dieser Zahlen sind Durchschnittszahlen von drei oder mehr Versuchen.

Neue Methode zur Bestimmung des Siedepunktes mit kleinen Quantitäten Substanz. H. Chapman Jones [3]). Ein Stück Glasröhre, 4 Mm. weit und 200 Mm. lang, ist U-förmig gebogen, und hat das eine längere Ende offen, das andere zugeschmolzen. Ein paar Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit werden in den geschlossenen Schenkel eingeführt und die Röhre mit Quecksilber gefüllt; auf dieselbe Weise, wie die Füllung von Thermometerröhren geschieht — — etwas Quecksilber wird aus dem offenen Schenkel entfernt, so dass in diesem das Niveau niedriger als in dem geschlossenen steht. Die Röhre wird dann im Paraffinbade langsam erhitzt, und sobald der Siedepunkt erreicht ist, fällt das Quecksilber im geschlossenen Theile der Röhre. Steht dasselbe in beiden Schenkeln gleich, so liest man die Temperatur ab. Nach dem Abkühlen lässt sich die Bestimmung beliebig oft mit derselben Flüssigkeitsmenge wiederholen.

1) Ch. Soc. J. 1876, I, 489.
2) Ch. Soc. J. 1878, I, 293.
3) Ch. Soc. J. 1878, I, 195.

Digitized by Google

Th. Carnelley und W. Carleton-Williams[1]) bestimmen ferner eine Anzahl **hochliegender Siedepunkte,** indem sie gewisse Salze dem Dampf der siedenden Substanz aussetzen und beobachten, ob ersteres schmilzt. Die Schmelzpunkte einer grossen Reihe von Salzen sind von Carnelley (siehe oben) bestimmt; man ist daher in der Lage, mit ziemlicher Genauigkeit die Temperatur des Dampfes zu beobachten. Hg siedet zwischen 339—359°; S 446—451°; Anthracen 339—359°; HgI^2 339—359°; AsI^3 394—414°; $BiCl^3$ 427—439°; $BiBr^3$ 454—498°; SbI^3 414—427°; $ZnBr^2$ 695—699°; $PbCl^2$ über 861°; $CdCl^2$ über 861°.

Zur Beobachtung des **kritischen Punktes oder absoluten Siedepunktes** verwandte A. Ladenburg[2]) Glasröhren von etwa 2—3 Mm. Glasstärke und 1—4 Mm. lichter Weite. Dieselben wurden zum vierten Theil bis zur Hälfte mit niedrig siedenden Flüssigkeiten wie SO^2, NO^2, Cl^2 und Aether gefüllt, dann oben zugeschmolzen, nachdem die Luft durch Kochen möglichst ausgetrieben war, und dann erhitzt. Die Versuche mit Schwefligsäureanhydrid haben ergeben, dass der absolute Siedepunkt desselben, der früher zu 140° angegeben wurde[3]), jedenfalls unter 182° liegt, denn die Flüssigkeit im Rohr verschwand beim Erhitzen im Anilindampf vollständig, gleichviel ob dasselbe zum vierten Theil oder zur Hälfte damit gefüllt war. Im letztern Fall kann man deutlich die Zunahme des Flüssigkeitsvolums beobachten und daran den grossen Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeiten nahe bei ihrem absoluten Siedepunkt demonstriren. Weiter lässt sich sehr schön die Abnahme von Cohäsion und Adhäsion mit steigender Temperatur wahrnehmen: der Anfangs deutlich concave Meniscus wird schliesslich ganz horizontal, und die Steighöhe in einem in die Flüssigkeit tauchenden Capillarrohr nimmt merklich bis Null ab. Ist die Temperatur des absoluten Siedepunkts erreicht, so verschwindet die zwischen Dampf und Flüssigkeit bestehende Trennungsfläche, das letzte Merkmal der bis dahin vorhandenen Flüssigkeit. Unterbricht man jetzt die Dampfzuführung, so dauert es einige Minuten, bis das Rohr eine Veränderung zeigt; plötzlich bildet sich meist nahe dem Ort, wo der Meniskus verschwand, ein starker, deutlich begrenzter Nebel, etwa 2—3 Cm. lang, und in dem Nebel erscheint der Meniskus wieder, so dass also plötzlich wieder etwa $\frac{2}{3}$ des Rohrs mit Flüssigkeit erfüllt sind, an welcher Erscheinung sehr frappant demonstrirt werden kann, dass die latente Wärme der Flüssigkeit bei ihrem absoluten Siedepunkt Null ist. Die auffallendste Erscheinung des ganzen Versuchs, die Bildung des Nebels, zeigt sich nur, wenn die

1) Ch. Soc. J. 1878, I, 281.
2) Berl. Ber. 11, 818.
3) Drion, Ann. chim. phys. [3] 56, 37.

Digitized by Google

Röhre viel Flüssigkeit enthält. War sie nur $\frac{1}{4}$ mit SO^2 angefüllt, so sammelt sich die Flüssigkeit tropfenweise im Rohr an. Der Nebel, der seiner ganzen Erscheinung nach dem Bläschendampf vergleichbar ist, also wohl durch eine Mischung von Flüssigkeit und Dampf zu Stande kömmt, ist insofern auffallend, als er nur an einer gewissen Stelle des Rohrs auftritt, wonach anzunehmen wäre, dass sich nur dort die beiden Aggregatzustände gemeinschaftlich vorfinden. Lässt man den Anilindampf von unten auf das zugeschmolzene Rohr einwirken, indem man dies in ein, etwas Anilin enthaltendes, langes Glasrohr hängt und letzteres mit einer kräftigen Flamme erhitzt, so ist die Erscheinung insofern anders, als das Schwefligsäureanhydrid in starkes Sieden geräth. Eine ähnliche Beobachtung macht man auch, wenn man das ganze Rohr mit Flüssigkeit umgibt und diese erhitzt, namentlich wenn letzteres rasch geschieht, da dann bedeutende Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen Schichten vorhanden sind. Als das zur Hälfte mit SO^2 gefüllte Rohr in flüssigem Anilin erhitzt wurde, stieg der Meniskus bis in die oberste Spitze des Rohrs, wo er verschwand, und kam auch beim Erkalten ganz oben wieder zum Vorschein. Dass die Dämpfe von NO^2 bei hoher Temperatur nahezu undurchsichtig werden, bestätigt L. Das mit Chlor gefüllte Rohr enthielt etwa $\frac{1}{4}$ Flüssigkeit. Der absolute Siedepunkt des Chlors liegt verhältnissmässig hoch, denn weder im Wasser-, noch Toluoldampf konnte dasselbe vollständig vergast werden. Beim Erhitzen in flüssigem Anilin wurde dies erst erreicht, als das Anilin in lebhaftem Sieden war; auch im Anilindampf verschwand das flüssige Chlor vollständig [1]). Die Erscheinungen dabei sind denen für SO^2 angegebenen ähnlich. Den absoluten Siedepunkt der SO^2 fand L. bei 157—161°, den des Chlors bei 148°, den des Aethers bei 196°.

Ludwig Schreiner [2]) hat eine Reihe von Estern und Aetherestern der Oxysäuren, der Glycol-, Milch-, Oxybutter- und Salicylsäure dargestellt und deren **Siedepunkte** bestimmt. Die Siedepunktsbestimmungen aller Ester, mit Ausnahme derjenigen der Salicylsäure, für die eine constante Siedetemperatur nicht erhalten werden konnte, wurden in einem Siedekolben ausgeführt, der mit einem Druckregulirungsapparat von Städel und Hahn in Verbindung stand, vermittelst dessen ein Druck von genau 760 Mm. hergestellt werden konnte. Wir geben in der nachstehenden Tabelle eine Zusammenstellung der gefundenen Resultate, und zwar bezeichnet S

1) Es wäre nicht undenkbar, dass das Chlor Spuren von Feuchtigkeit enthielte, welche den absoluten Siedepunkt erhöhten.

2) Inauguraldissertat. Tübingen 1878; Pogg. Beibl. 3, 350.

Digitized by Google

den Siedepunkt, s das spec. Gew. In Betreff der theoret. Betrachtungen des Verf. sei auf die Abhandlung verwiesen.

Namen der Ester.	S	s	Namen der Ester.	S	s
Glycolsäure, Methyl	151,2°	1,1862	Milchsäure, Aethyl	154,5°	1,0540
» Aethyl	160,0	1,1074	Methylomilchs., Aethyl	·135,5	1,0030
» Propyl	170,5	1,0837	Aethylomilchs., »	155,0	0,9540
Methyloglycols., Methyl	132,5	1,0845	Oxybuttersäure, »	167,0	1,0750
Aethyloglycols., »	152,0	1,0105	Methyloxybutters., »	148 [1]	1,0100
Propyloglycols., »	178,1	0,9845	Aethyloxybutters., »	168,5 [2]	0,9540
Methyloglycols., Aethyl	138,6	1,0746	Salicylsäure, Methyl	217,0 } [3]	
Aethyloglycols., »	158,4	0,9960	» Aethyl	223,0 } [3]	
Propyloglycols., »	184,5	0,9758	Methylosalicyls., Methyl	442-46 } [4]	
Methyloglycols., Propyl	147,0	1,0592	Aethylosalicyls., »	256-57 } [4]	
Aethyloglycols., »	166,0	0,9896	Methylosalicyls., Aethyl	246-48 } [4]	
Propyloglycols., »	192,0	0,9678	Aethylosalicyls., »	258-60 } [4]	
Milchsäure, Methyl	144,8	1,1176			

Ueber die Wirksamkeit einer schwingenden Bewegung zum Hervorrufen der Zersetzung explosiver Stoffe und des Siedens überhitzter Lösungen, D. Gernez [5]).

Die **Dampftensionen** und die **Gefrierpunkte von Salzlösungen** hat F. M. Raoult [6]) bestimmt. Erstere bei 100°. Es wurden Lösungen wasserfreier Salze untersucht, die auf 100 Gr. H^2O, 4,5 Gr. Salz enthielten. Es waren die Unterschiede Δ zwischen dem Gefrierpunkte des reinen Wassers und einer 1 Theil Salz auf 100 Thle. H^2O enthaltenden Lösung und Δ^1 zwischen den entsprechenden Dampfspannungen, bei:

	Δ	$\Delta^1 : 7,6$		Δ	$\Delta^1 : 7,6$
Quecksilberchlorid	0,048	0,058	Kaliumchlorat	0,215	0,240
Quecksilbercyanid	0,059	0,087	Kaliumnitrat	0,245	0,280
Bleinitrat	0,104	0,110	Ammoniumsulfat	0,273	0,230
Bariumnitrat	0,145	0,137	Bromkalium	0,295	0,310
Silbernitrat	0,145	0,160	Natriumnitrat	0,347	0,380
Kaliumprussiat	0,146	0,165	Ammoniumnitrat	0,378	0,361
Kaliumchromat	0,200	0,213	Chlorkalium	0,446	0,450
Kaliumsulfat	0,210	0,201	Chlornatrium	0,600	0,604
Jodkalium	0,215	0,225	Chlorammon	0,639	0,565.

Es ergibt sich, dass Δ und Δ^1 mit der Natur des Salzes sich sehr ändern, dass für die verschiedenen wasserfreien Salze die Reihen-

1) Gleichzeitig von Duvillier 150—155°.
2) Von demselben 168—174°.
3) Bei 730 Mm.
4) Bei 732 Mm.
5) Compt. rend. 87, 1549; Pogg. Bei' 2, 543. Beibl.
6) Compt. rend. 87, 167; P 2, 595.

Digitized by Google

folge der Werthe von Δ und Δ^1 nahe die gleiche ist, dass im Allgemeinen die Erniedrigung der Dampfspannungen und des Gefrierpunktes um so grösser ist, je kleiner das Moleculargewicht.

D. Gernez[1]) zeigt, wie durch eine höchst einfache Vorrichtung das **Sieden** zweier übereinander geschichteter Flüssigkeit zum ganz regelmässigen Verlauf gebracht werden kann. Er bringt an die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten eine Luftblase; dieselbe wird sich mit den aus beiden Flüssigkeiten entwickelnden Dämpfen sättigen, wachsen, und wird nur solange im Gleichgewicht bleiben können, als ihre elastische Kraft kleiner bleibt, als der Druck, dem sie ausgesetzt ist. Sobald aber die Temperatur so weit gestiegen, dass die Summe der Maximaltensionen der beiden Dämpfe gleich dem auf die Wände der Blase ausgeübten Drucke ist, müsste sie zum Gleichgewicht ein unendliches Volumen einnehmen; sie wird also aufsteigen und entweichen. Bleibt dabei ein kleines Bläschen an der Grenzfläche, so wird eine continuirliche Blasenbildung, ein Sieden eintreten. Die Flüssigkeiten waren in 2—3 Cm. weiten Glasröhren enthalten und bildeten Schichten von einigen Cm. Höhe, in die ein sehr empfindliches Thermometer eintauchte. Zur Einleitung des Siedens diente eine kleine Luftglocke, die dadurch erhalten wurde, dass ein Glasrohr 1—2 Cm. von einem Ende zusammengeschnürt und an seinem Ende selbst in der Weise abgeschrägt wurde, dass die Oeffnung der Glocke, nachdem sie in die Flüssigkeiten eingeführt war, sich halb in der einen, halb in der andern Flüssigkeit befand. Es ergab sich bei Versuchen mit H^2O und CS^2, H^2O und CCl^4, H^2O und C^6H^6, dass die Flüssigkeit bei einer Temperatur siedet, die nur sehr wenig von der entfernt, bei der die Summe der Maximaltensionen der beiden Dämpfe gleich ist dem äusseren Druck.

Ueber die **Temperaturfläche** des Wasserdampfes[2]), Notiz über zwei Modelle der Temperaturfläche des Wassers[3]), die Temperaturfläche der feuchten Luft[4]), Temperaturfläche der Kohlensäure[5]) (A. Ritter).

Ueber die **Spannkraft der Dämpfe** einer Mischung von zwei Flüssigkeiten (E. Duclaux)[6]). Der Verfasser theilt die Resultate einer Untersuchung mit, welche sich auf Mischungen von in einander löslichen Flüssigkeiten beziehen: 1) Wässerige Lösungen einatomiger Alkohole gehorchen bei der Destillation dem Ge-

1) Compt. rend. **86**, 472; Pogg. Beibl. **2**, 210.
2) Pogg. Ann. [2] **3**, 447.
3) Pogg. Ann. [2] **3**, 614.
4) Pogg, Ann. [2] **4**, 432.
5) Pogg. Ann. [2] **4**, 550.
6) Compt. rend. **86**, 592; Ann. chim. phys. [5] **14**, 305; Pogg. Beiblt. **2**, 481.

Digitized by Google

setz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a+e}$, wo a und e die resp. Volumina von Alkohol und Wasser in der Mischung, α und ε die Volumina derselben Flüssigkeiten im Destillat bezeichnen. 2) Der Coëfficient m wächst mit dem Moleculargewicht des Alkohols (daher auch mit dem Siedepunkt desselben). 3) Das Gesetz gilt bis zu derjenigen Grenze, bei welcher eine Mischung von constanter Zusammensetzung übergeht. 4) Wässerige Lösungen von Ameisen- und Essigsäure gehorchen bei der Destillation dem Gesetze $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m\frac{a}{e}$. 5) Der Coëfficient m wächst mit wachsendem Moleculargewicht der Säure. 6) Für sehr verdünnte, oder für concentrirte Lösungen treten Störungen ein (in Folge molecularer Condensationen oder Hydratbildungen). 7) Nennt man A und E die Volumina der Dämpfe, welche sich aus der Flüssigkeit beim Sieden entwickeln, so kann man obige Sätze auch schreiben:

$$\frac{A}{E} = p\frac{a}{a+e} \text{ und } \frac{A}{E} = p\frac{a}{e}.$$

8) Der Coëfficient p ist gleich für Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol; desgleichen für Butyl-, Amyl- und Propylalkohol; endlich für Ameisen- und Essigsäure. 9) Die Verschiedenheit des Coëfficienten p für verschiedene Alkohole hängt wahrscheinlich zusammen mit der vollständigen oder unvollständigen Löslichkeit derselben in Wasser. 10) Aus dem Verhältniss $\frac{A}{E}$ kann das Verhältniss $\frac{f}{f}$ der Spannungen der Dämpfe in der Mischung berechnet werden. 11) Man findet durch diese Rechnung, dass der Alkoholdampf niemals gesättigt ist, dass dagegen der Wasserdampf fast stets gesättigt ist, und umsomehr, je weniger löslich der betreffende Alkohol in Wasser ist. 12) Man kann daher den Siedepunkt einer Mischung von bekannter Zusammensetzung berechnen, indem man nach einer der vorangegangenen Formeln die Spannung des Wasserdampfes in dem Dampf des siedenden Gemisches berechnet und aus einer Tabelle für die Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes die zugehörige Temperatur entnimmt. Aus dem in den vorhergehenden Formeln sich aussprechenden Bestreben des Alkoholdampfes, in dem überdestillirenden Gemisch zu prävaliren, und dem entgegengesetzten des Wasserdampfes, bei der betreffenden Temperatur gesättigt zu sein — erklärt der Verf. die Thatsache, dass bei gewissen Proportionen ein Destillationsprodukt von constanter Zusammensetzung, welches aber nicht den Charakter einer chemischen Verbindung hat, resultirt.

Die Oberflächenspannung in der Reihe der Alkohole und Fettsäuren (E. Duclaux)[1].

1) Ann. chim. phys. [5] 13, 76; Pogg. Beibl. 2, 455.

Digitized by Google

Ueber neue oder modificirte Methoden der **Dampfdichtebestimmungen** berichten A. W. Hofmann[1]), Victor Meyer[2]), Victor Meyer und Carl Meyer[3]). (Verfahren zu Bestimmung der Dampfdichte oberhalb 440° siedender Körper, sowie solcher Substanzen, welche Quecksilber oder Wood'sche Legirung angreifen).

L. Troost[4]) fand, dass die **Dampfdichte** der Essigsäure ihren theoretischen Werth selbst bei Temperaturen nahe bei 120° wieder annimmt, sobald man unter geringem Druck arbeitet. Die bei dem Druck von 760 Mm. in der Nähe des Siedepunktes von Cahours beobachtete anomale Dampfdichte dürfte sich aus einer starken Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten in der Nähe der Temperaturen, bei denen eine Zustandsänderung eintritt, erklären. Ebenso nimmt die Untersalpetersäure bei Temperaturen nahe bei 22° ihren theoretischen Werth (entsprechend NO^2) bei niedrigen Drucken an. Dagegen muss die normale Dampfdichte des Schwefels durch eine polymere Condensation der Molecüle dieses Körpers erklärt werden, wie Versuche des Verfassers zwischen 360° 440° bei niedrigen Drucken zeigten.

Neue Methode zur Bestimmung der **Aequivalentvolumina** flüchtiger Substanzen und das Aequivalent des Chloralhydrats (L. Troost) [5]).

Veranlasst durch die obige Mittheilung von Troost veröffentlicht A. Naumann[6]) eine Reihe von ihm, vor längerer Zeit, angestellter Versuche. In der bekannten Weise wurde ein möglichst dünnwandiges Glaskügelchen mit Untersalpetersäure gefüllt und zugeschmolzen, dann im Vacuum zersprengt. Folgende Tabelle gibt einen Theil der nach aufsteigenden Temperaturen geordneten Beobachtungen, und zwar ist G das angewandte Gewicht in Grammen, V das Volumen in CC, T die Temperatur, p der Druck in Mm, D die Dichte, während die letzte Columne den Zersetzungsgrad in Procenten nach der Gleichung $x = \frac{100(d-D)}{D}$ (d die theoretische, der Formel N^2O^4 entsprechende Dichte) angibt.

G	V	T	p	D	x
0,0977	152	—6°	125,5	3,01	5,6
0,0602	142,5	—3°	84,0	2,92	8,9
0,1315	198	+1°	138,0	2,84	11,9
0,1684	204,5	+4°	172,5	2,85	11,6

1) Berl. Ber. **11**, 1684.
2) Berl. Ber. **11**, 1867.
3) Berl. Ber. **11**, 2253.
4) Compt. rend. **86**, 331, 1394; Pogg. Beibl. **2**, 214.
5) Ann. chim. phys. [5] **13**, 407.
6) Berl. Ber. **11**, 2045; Pogg. Beiblätt. **3**, 349.

Digitized by Google

G	V	T.	p	D	x
0,1766	206	+11°	190,0	2,76	15,2
0,1413	147	+16°	228,5	2,65	20,0
0,1430	203	+16,8°	172,0	2,55	24,7
0,2721	225,5	+18°	279,0	2,71	17,3
0,2124	165	+20°	301,0	2,70	17,8
0,1461	242	+21,5°	161,0	2,38	33,7
0,1196	237	+22,5°	136,5	2,35	35,3

Aus diesen Zahlen erhellt, dass bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung eintritt und bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur.

Um die bisherige Annahme eines eigenthümlichen **Wasserstoffs in statu nascendi** zu umgehen nimmt D. Tommasi [1]) an, dass der bei verschiedenen Processen sich bildende Wasserstoff verschiedene Wärmemengen enthalte und dass er, je grösser dieselben sind, um so reactionsfähiger wird. Er hat mit Rücksicht hierauf besonders die Reductionen der Chlorate studirt und glaubt, dass diese von dem »thermischen Wasserstoff« oder dem Metall, das zum Entwickeln des Wasserstoffs plus oder minus einer bestimmten Wärmemenge gedient hat, bedingt sind. Ferner findet er, dass, wenn man auf ein Chlorat ein Metall wirken lässt, dass an Stelle des Chlorats ein Metall treten kann, die Reduction desselben niemals vollständig eintritt, sondern nur partiell oder gar nicht; dass die Menge des reducirten Chlorates der bei der Substitution des einen Metalls an Stelle des andern entwickelten Wärmemenge proportinal ist; dass der Wasserstoff, der sich bei der Zersetzung des Wassers durch Natriumamalgam bildet, nicht auf die Chlorate wirkt, mögen sich diese in saurer oder neutraler Lösung befinden. Diess soll ein weiterer Beweis dafür sein, dass die Reduction der Chlorate nicht durch den status nascendi der Körper bedingt ist. Die Reduction der Chlorate ist direct proportional der Zeit und der Temperatur. Die Verdünnung der Lösung der Chlorate ist ohne Einfluss auf ihre Reduction. Dieselbe ist auch desshalb nicht durch das nascirende Metall bedingt, weil sonst bei Substitution des Zinks und des Cadmiums an Stelle des Kupfers in den Chloraten eine gleiche Menge derselben reducirt werden müsste, was nicht der Fall ist.

Eine sehr bedeutende **Wärmeentwicklung** beobachtete T. L. Phipson [2]), als er Schwefelwasserstoff auf Chlorkalk leitete. Es bildeten sich freies Chlor und freier Schwefel; in Folge der eintre-

1) Pogg. Beibl. **2**, 205; aus Rendic. Lombard. **10**, fasc. 15, 16 pag. 1 und fasc. 19 pag. 1.

2) Compt. rend. **86**, 1196.

Digitized by Google

tenden Hitze entzündet sich der Schwefel und verbrennt theilweise zu SO^2.

E. Lecher [1]) fand als Mittel aus zwei Versuchen, dass 37700 Cal. frei werden, wenn sich 44 Gr. CO^2 mit 34 Gr. NH^3, bei einer Temperatur von ca. 17° und unter einem Druck von 710 Mm. zu festem carbaminsaurem Ammoniak vereinigen.

P. Perotti [2]) beschreibt einige Vorrichtungen um **explosive Gasgemische** langsam und ohne Explosion sich verbinden zu lassen. Die eine Vorrichtung beruht auf Anwendung dunkler electrischer Entladung, die andere darin, dass man in die Wölbung einer Eudiometerröhre ein Platinblech einlöthet und dieses durch Lichtstrahlen erwärmt. Chlorknallgas verbrennt langsam, wenn es directem Sonnenlicht ausgesetzt wird, welche durch eine mindestens 10 Cm. dicke Schicht concr. Alaunlösung gegangen ist.

Ueber die **Verbrennung der Gase** berichtet P. Schützenberger [3]).

Fr. Rosetti [4]) hat seine früheren Untersuchungen über **Temperatur der Flammen** [5]) weiter fortgeführt und zunächst nachgewiesen, dass die Flammen bei zunehmendem Druck zwar wesentlich grösser werden, aber selbst bei beträchtlichen Druckänderungen in entsprechenden Punkten fast die gleiche Temperatur besitzen. Es wurden Bunsen'sche Brenner, bei denen die unteren Oeffnungen verstopft waren, oder offen blieben, Fischschwanzbrenner und Lampen von Wisnegg untersucht. Die Maximaltemperatur betrug stets etwa 1340°. Ferner ergab sich für die grosse und kleine Flamme in dem Bunsen'schen Apparat zur Umkehrung der Natriumlinie resp. 1290 und 940°. In der Flamme der Stearinkerzen liegen die Temperaturen der einzelnen Schichten zwischen 640 und 940°, in der der Locatelli-schen Lampe zwischen 575 und 920°, der Petroleumlampe zwischen 780 und 1030°. Die Maximaltemperatur der Alkoholflamme betrug etwa 1180°. Aenderungen des spec. Gewichtes des Alkohols von 0,912 bis 0,8225 waren von verschwindendem Einfluss. Es wurden noch Gemische von Leuchtgas und andern Gasen untersucht und es ergaben sich folgende Temperaturen für die obere Spitze (a), die Basis des inneren Conus (b) und dem äusseren Mantel auf der Höhe der Spitze des inneren Conus (c):

1) Wien. Anz. 1878, 177.
2) Berl. Ber. **11**, 1691.
3) Compt. rend. **86**, 598.
4) Gaz. ch. it. **8**, 121; aus Atti del R. Instit. Veneto. [5] **4**, 1; Pogg. Beibl. **2**, 333; Berl. Ber. **11**, 809.
5) Jahresber. f. r. Ch. 1877, 565.

Digitized by Google

Leuchtgas und Luft.

Vol. Luft	1	2	2 1/2	3	4
Vol. Gas	1	1	1	1	1
a	1150°	1260°	1150°	1116°	930°
b	570	330	270	240	—
c	1066	1180	—	1070	—

Leuchtgas und Stickstoff.

Vol. N	3	1	2	2 1/2	3	4
Vol. Gas	1	1	1	1	1	1
a	1240	1180	1150	1080	1040	960
b	345	260	240	—	210	160
c	1150	—	1065	—	—	—

Gemische von Leuchtgas und Kohlensäure verhalten sich ganz wie solche mit Stickstoff, nur dass, entsprechend der grösseren spec. Wärme des CO^2, die Temperaturen an entsprechenden Punkten der Flamme der ersteren Gemische niedriger sind, als bei denen der letzteren. Zur Messung noch höherer Temperaturen, als der bisher untersuchten, schlägt der Verf. ein Kohlen-Platin-Thermoelement vor, das von einem Porzelanröhrchen umgeben ist.

Ueber den **Verbrennungspunkt der Gase**, von A. Mitscherlich[1]).

C. R. Alder Wright und A. P. Luff[1]) bestimmen in einer langen Versuchsreihe die **Temperaturen, bei welchen die Reduction von Kupferoxyd, Kupferoxydul und Eisenoxyd** durch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohle **ihren Anfang nimmt.** Sie finden, dass diese Temperatur bedeutend nach dem physikalischen Zustand der Metalloxyde und bei Kohle nach deren Vertheilungszustand variirt, und dass ferner dasjenige Reductionsmittel bei der niedrigsten Temperatur zu wirken anfängt, welchem die grösste Verbrennungswärme zukommt, d. h. Wasserstoff wirkt bei niedrigerer Temperatur als Kohle und Kohlenoxyd eher als Wasserstoff. Folgende numerische Resultate wurden erhalten:

		Kohlenoxyd.	Wasserstoff.	Zuckerkohle.
Kupferoxyd	1	60°	85°	390°
	2	125	175	430
	3	146	172	440
Kupferoxydul		110	155	390
Eisenoxyd	1	202	260	450
	2	90	195	450
	3	220	245	450

Verfasser folgern ferner, dass die Initial-Wirkung bei desto niedri-

1) Tgbltt. 1878, 141.

2) Ch. Soc. J. 1878, II, 1.

Digitized by Google

gerer Temperatur stattfindet, je grösser, algebraisch, der Werth der Wärmetönung ist. Ferner bestimmen C. R. A. W. und A. P. L. [1]) die Temperaturen der anfänglichen Reduction des Eisenoxyduls, Eisenoxyduloxyds, gefällten Manganhyperoxyds, Pyrolusits, Manganoxyduloxyds, Manganoxyduls, Bleioxyds, Bleihyperoxyds, Kobaltoxyds, Kobaltoxyduls, Nickeloxyds und Oxyduls. Bezüglich der Details muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Moitessier und R. Engel [2]) glauben die Streitfrage über die **Dissociation des Chloralhydrats** [3]) durch die Untersuchung über das Verhältniss der Dampfspannung desselben beim Siedepunkt zu dem atmosphärischen Druck entscheiden zu können. Das Chloralhydrat wird in dem kürzeren Schenkel einer gebogenen Röhre eingeführt, die geschlossen und mit Quecksilber gefüllt ist und zwar so, dass das Niveau desselben in dem offenen Schenkel der Röhre unter der Spitze des geschlossenen Schenkels liegt. Beim Erwärmen des Apparates in einer Chlorcalciumlösung von der Temperatur des Siedepunktes des Chloralhydrats ergibt sich eine Dampfspannung (ca. 184 Mm.), beträchtlich höher als der Druck der Atmosphäre, eine Thatsache, die sich nur durch die Annahme erklären lässt, dass das Chloralhydrat dissociirt ist. Troost [4]) leugnet die Beweiskraft der obigen Untersuchungen und schreibt die Druckdifferenz einmal der bekannten Thatsache des Verzugs des Siedens von Flüssigkeiten unter dem Druck der Atmosphäre zu und dann dem Umstand, dass, nach Regnault, die Siedetemperatur, bestimmt nach der dynamischen Methode, höher ausfällt als nach der statischen Methode. Im Anschluss an frühere Versuche, durch welche dargethan wurde, dass Kaliumoxalat ebensowenig sein Krystallwasser unter gewissen Bedingungen verliert in einer Atmosphäre von Chloralhydrat, wie in einer künstlich aus Luft und Wasserdampf hergestellten, woraus sich schon der Schluss ergibt, dass der Chloralhydratdampf Wasserdampf einschliesst, unterstützt A. Wurtz [5]) diesen Schluss noch durch neue Versuche, die in umgekehrter Richtung angestellt wurden. Von zwei neben einander stehenden Hofmann'schen Röhren, die gleichzeitig durch Alkohol oder Wasserdampf erhitzt wurden, enthielt die eine Chloralhydrat mit der bestimmten Spannung P, die andere ein Gemenge von gleichen Theilen Wasserdampf und Luft unter der Spannung von je $\frac{P}{2}$. In beide Röhren führte man trocknes Kaliumoxalat ein. Die sehr sorgfältig angestellten und lange Zeit

1) Ch. Soc. J. 1878, II, 506.
2) Compt. rend. **86**, 971. Pogg. Beibl. **2**, 637.
3) Jahresb. f. r. Ch. 1877, 471.
4) Compt. rend. **86**, 1021. } Pogg. Beibl. **2**, 637.
5) Compt. rend. **86**, 1170. }

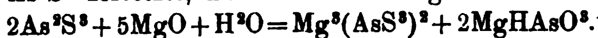
Digitized by Google

dauernden Versuche ergaben ein schliesslich gleichmässiges Steigen des Quecksilbers; also nimmt das trockne Salz ebenso Wasser auf in einer Chloralhydratatmosphäre, wie in feuchter Luft. Am auffälligsten war die Uebereinstimmung bei einem Versuche, bei dem statt feuchter Luft ein Gemenge von Chloroform und Wasserdampf angewandt wurde. Diese Versuche wurden angestellt bei 79° und bei 100°, nachdem vorher durch eine 31 St. dauernde Untersuchung für Kaliumoxalat eine Dissociationsspannung von 37 Mm. bei 79° festgestellt worden war. Nach alledem hält Wurtz das Chloralhydrat im Dampfzustand für völlig dissociirt. L. Troost [1]) ist in seinen Untersuchungen über das Chloralhydrat zu dem entgegengesetzten Resultat gelangt wie Wurtz. Er hält jedoch seine Methode nur bei geringeren Drucken für anwendbar, schon weil bei grösserem Druck eine Zersetzung des neutralen Kaliumoxalats an der Oberfläche eintritt und sich Chlorkalium bildet. Auch findet Troost die Dissociationsspannung des Kaliumoxalats bei 78,6° gleich 53 Mm.

Krystallinische Dissociation. Anzeige einer Abhandlung von Favre und Valson [2]).

Dissociation der Oxyde der Platingruppe, H. Sainte Claire Deville und H. Debray [3]).

Die Zersetzung einiger Schwefelmetalle durch Wasser (**Dissociation**) ist von Ph. de Clermont und J. Frommel [4]) untersucht worden. Verff. fanden, dass die Sulfüre von Mn, Fe, Ni, Co, Sb, Sn, As und Ag dissociirt werden, diejenigen von Cu, Zn, Hg, Cd, Au, Pt und Mo aber nicht. Interessant sind einige Beobachtungen mit As^2S^3, dessen Zersetzung durch Wasser durch die Anwesenheit von As^2O^3 beeinträchtigt wird. Als Verff. um diese aus der Lösung zu entfernen, MgO zubrachten, beobachteten sie, dass sich alles As^2S^3 zersetzte, nach der Gleichung:



$$2As^2S^3 + 5MgO + H^2O = Mg^3(AsS^3)^2 + 2MgHAsO^3.$$

Das lösliche Sulfarsenit zersetzte sich aber selbst beim Kochen seiner Lösung nach der Gleichung:



$$Mg^3(AsS^3)^2 + 7H^2O = 2MgHAsO^3 + 6H^2S + MgO.$$

Verff. machen darauf aufmerksam, welche Bedeutung dieses Verhalten bei der Anwendung von MgO als Antidot bei Arsenvergiftungen habe.

Optische Untersuchungen.

John Conroy [5]), über das Licht, welches von übermangan-

1) Compt. rend. **86**, 1394. Pogg. Beibl. **2**, 637.
2) Compt. rend. **86**, 1006.
3) Compt. rend. **87**, 441; Phil. Mag. [5] **6**, 394; s. auch pag. 112 dieses Bds.
4) Bull. soc. chim. **30**, 150.
5) Phil. Mag. [5] **6**, 454.

Digitized by Google

saurem Kali zurückgestrahlt wird; Mascart[1]), **Refraction** einiger gas- oder dampfförmiger Stoffe (Cl, Br, HCl, HBr, HJ, HCN, H^2S, NH^3, H^2O, PCl^3, CS^2, CH^4, CH^3Cl, CH^3Br, CH^3J, CH^3CN, $CHCl^3$, CCl^4, Essigsäuremethyläther, Methylalkohol, Methyläther, C^2H^4, C^2H^5Cl, C^2H^5Br, C^2H^5J, $C^2H^4Cl^2$, Aethylformiat, Aethylacetat, Alkohol, Aether, Aldehyd, C^2H^2, C^3H^4, C^3H^5Cl, C^3H^6, C^5H^{10}, Amylenhydrat, C^6H^6).

E. Wiedemann[2]), Untersuchungen über die Natur der **Spectra.** Von J. N. Lockyer liegen einige Abhandlungen vor über die Untersuchung des Sonnenspectrums[3]), über das Vorkommen von Kohlenstoff in der Corona der Sonne[4]); A. Schuster[5]) über das Spectrum des Sauerstoffs und G. D. Liveing und J. Dewar[6]) über die Umkehrung der Linien von Metalldämpfen. H. W. Vogel[7]) untersuchte das Spectrum des Lichtes explodirender Schiessbaumwolle und constatirte die vollkommenste Uebereinstimmung desselben mit dem Kalkspectrum, was auf einen starken Kalkgehalt der käuflichen Schiesswolle zurückzuführen ist. G. Cimician[8]) hat nunmehr ausführlich seine Untersuchungen über die Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen veröffentlicht, sodann publicirt G. C. eine Abhandlung über den Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen[9]). A. Cornu, Untersuchung des ultravioletten Theils des Sonnenspectrums[10]); über die dunklen Strahlen des Sonnenspectrums und die Beschaffenheit der Sonne[11]); über einige Folgerungen aus der Beschaffenheit des Sonnenspectrums[12]); A. Crova, spectrometrische Untersuchungen verschiedener Lichtquellen[13]); J. Rand Capron, photographirte Spectren[14]).

Ueber **Absorptionsspectra** liegen folgende Untersuchungen vor: H. W. Vogel, über die Wandlung der Spectra verschiedener Farbstoffe[15]); über die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes[16]); F. v. Lepel, über die Aenderungen der Absorptionsspectren einiger Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln[17]);

1) Compt. rend. **86**, 321, 1182.
2) Pogg. Ann. [2] **5**, 500.
3) R. Soc. Proc. **27**, 49, 279, 409; Phil. Mag. [5] **6**, 161; Compt. rend. **86**, 317.
4) R. Soc. Proc. **27**, 308.
5) R. Soc. Proc. **27**, 383.
6) R. Soc. Proc. **27**, 132, 350, 494.
7) Pogg. Ann. [2] **3**, 615.
8) Wien. Ber. **76**, II, 499; Jahresb. f. r. Ch. 1877, 599.
9) Wien. Anz. 1878, 158.
10) Compt. rend. **86**, 101.
11) Compt. rend. **86**, 315.
12) Compt. rend. **86**, 530.
13) Compt. rend. **87**, 322.
14) London, Spon. 1877. s. noch Pogg. Beibltt. 2, 414.
15) Berl. Ber. **11**, 622.
16) Berl. Ber. **11**, 913, 1363, 1562; James Moser, Berl. Ber. **11**, 1416.
17) Berl. Ber. **11**, 1146.

Digitized by Google

J. Landauer, zur Kenntniss der Absorptionsspectra [1]; F. Claes, über die Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen [2]; J. L. Soret, Untersuchungen über die Absorption der ultravioletten Strahlen [3] Absorptionsspectren der Gadoliniterden [4]; H. E. Roscoe und T. E. Thorpe, Absorptionsspectren des Broms und des Monochlorjods [5]. Aug. Kundt, über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster Substanzen [6].

Gouy, über die **Transparenz** farbiger Flammen [7].

K. Vierordt [8] berichtet über **quantitative Spectralanalyse** und hält die Brauchbarkeit seines Apparates, gegenüber mehreren Einwänden von verschiedenen Seiten, aufrecht; H. Settegast [9] wandte die quantitative Spectralanalyse zur Untersuchung einiger Massenwirkungen und zur Bestimmung der Salpetersäure (mittelst Diphenylamin) und der Phosphorsäure (mittelst Uranlösung) an.

O. Hesse [10] bemerkt, dass Landolt in seiner Zusammenstellung optisch activer Substanzen [11], das optisch active Chinamin, Paytin und Apiin unerwähnt gelassen, dagegen das optisch inactive Phloretin als linksdrehend aufgeführt habe. Löst man einen Körper in einem Lösungsmittel, so geht derselbe in einen gewissen, vom Lösungsmittel abhängigen flüssigen Zustand über, dessen Dichte S wir nicht kennen. Es lässt sich daher hier auch nicht ohne weiteres die Formel von Biot $[\alpha] = \frac{\alpha}{lS}$ anwenden. Das **Drehungsvermögen**, welches der Körper in einem von uns flüssig gedachten Zustande besitzt, wenn es aus obiger Formel berechnet wird, bezeichnet Hesse als sein begrenztes, limitirtes; es ist dies z. B. für in Wasser gelösten Rohrzucker = 64,156°. Besondere Versuche zeigten dem Verf., dass ein Körper im geschmolzenen Zustande ein anderes Drehungsvermögen besitze, als im gelösten, so zeigt der geschmolzene Rohrzucker ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 45{,}81°$ und zwar ist dasselbe je nach der Zeitdauer des Schmelzens verschieden. Ebenso hängt dasselbe bei demselben Lösungsmittel in einzelnen Fällen davon ab, ob die Lösung bei niederer oder höherer Temperatur etc.

---

1) Berl. Ber. **11**, 1772.
2) Pogg. Ann. [2] **3**, 389.
3) Arch. sc. ph. nat. **61**, 322; Compt. rend. **86**, 700.
4) Arch. sc. ph. nat. **63**, 89; Compt. rend. **86**, 1062.
5) Phil. Transact. **167**, I, 207; Pogg. Beibl. **2**, 256.
6) Pogg. Ann. [2] **4**, 34; Jahresber. f. r. Ch. 1877, 602.
7) Compt. rend. **85**, 878, 1078.
8) Pogg. Ann. [2] **3**, 357.
9) Inauguraldissert. Tübingen 1878.
10) Ann. Ch. **192**, 161; Pogg. Beibltt. **2**, 412.
11) Ann. Ch. **189**, 241.

Digitized by Google

hergestellt worden ist, so dass ein Körper mehrere limitirte Drehungsvermögen haben kann.

L. Sohnke[1]) und J. Joubert[2]), über den Einfluss der Temperatur auf das optische Drehungsvermögen des Quarzes.

Ueber **Fluorescenz**[3]), Theorie der Absorption und Fluorescenz[4]) (E. Lommel).

Abney[5]) beschreibt einen Fall der **Oxydation**, beschleunigt durch das mindest brechbare Ende des Spectrums.

Electricität.

H. C. Russel[6]) berichtet über eine Modification der **Chromsäurebatterie**, Leclanchè[7]) über eine neue Verbesserung der **Braunsteinelemente**.

In einer Abhandlung »über die **Electricitätsleitung** und **Electrolyse** der chemischen Verbindungen« beschreibt L. Bleekrode[8]) Versuche, auf Grund deren er zur Ueberzeugung kommt, dass Hittorf's Satz: »Electrolyte sind Salze«, durch den Versuch nicht bestätigt wird. Daraufhin unterwarf W. Hittorf[9]) die ganze Frage der Electricitätsleitung in Electrolyten einer ausführlichen Discussion, und die Versuche Bleekrode's einer eingehenden Kritik und findet in denselben nur eine weitere Bestätigung seiner eignen Ansichten. Ueber Elektricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe berichtet F. Braun[10]).

In zwei Abhandlungen berichten Franz Exner und Guido Goldschmiedt[11]) über den Einfluss der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten. Fr. Streintz[12]) hat die electromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride untersucht. Es ergaben sich folgende Spannungsreihen:

In den Sulfaten:

$$- \text{Mg, Zn, Cd, Sn, Co, Bi, Cu, } \frac{\text{Ag}}{\text{Hg}} +;$$

in den Nitraten:

$$- \text{Mg, Zn, Cd, Sn, } \frac{\text{Al}}{\text{Pb}}, \text{ Fe, Co, Bi, Ni, Cu, Ag } +;$$

1) Pogg. Ann. [2] **3**, 516.
2) Compt. rend. **87**, 497.
3) Pogg. Ann. [2] **3**, 113.
4) Pogg. Ann. [2] **3**, 251.
5) Berl. Ber. **11**, 996.
6) Phil. Mag. [5] **5**, 201.
7) Compt. rend. **87**, 329.
8) Pogg. Ann. [2] **3**, 161; Phil. Mag. [5] **5**, 375, 439; Naturforscher 1878, 159.
9) Pogg. Ann. [2] **4**, 374.
10) Pogg. Ann. [2] **5**, 182.
11) Wien. Ber. **76**, II, 455; Pogg. Ann. [2] **4**, 417 u. Wien. Ber. **78**, II, Juli 1878.
12) Wien. Ber. **77**, II, 410.

Digitized by Google

in den Chloriden:

— Mg, Zn, Al, Cd, Fe, Sn, Bi, Co, Sb, Cu, Ni, Hg, Pt, Au +.

Eis, ein Electrolyt (E. Ayrton und John Perry)[1]).

Robert Sabine[2]) beschreibt einige electrische Versuche mit krytallisirtem Selen; E. Ayrton[3]) die electrischen Eigenschaften des Bienenwachses und Chlorbleis; Mascart[4]) den Einfluss der Electricität auf die Verdampfung; Warren de la Rue und H. W. Müller[5]) die elektrische Entladung in, mit verdünnten Gasen gefüllten Röhren, und A. Bouvet[6]) die electro-chemischen Wirkungen unter Druck.

Aus einer Mittheilung von G. Wagner[7]) über eine von Wocikoff und Potilitzin publicirte Abhandlung ist zu entnehmen, dass W. und P. die Wirkung der **dunklen electrischen Entladung** auf eine Wirkung der Wärme zurückführen, welche bei jeder electrischen Entladung frei wird. Während der elektrische Funke nur die Bildung solcher Verbindungen veranlasst, deren Zersetzungstemperatur eine sehr hohe ist, werden durch dunkle electrische Entladung auch solche Verbindungen gebildet, welche schon bei schwächerem Erhitzen in ihre Componenten zerlegt werden. Die Analogie zwischen dunkler Entladung und der Wirkung der Wärme tritt sehr deutlich hervor in den Reactionen, welche man beim Erwärmen und gleichzeitigen Abkühlen vor sich gehen lässt. Verff. haben, als sie Luft durch ein Deville'sches Rohr (heiss und kalt) leiteten, Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff erhalten.

---

1) Phil. Mag. [5] **5,** 43.
2) Phil. Mag. [5] **5,** 401.
3) Phil. Mag. [5] **6,** 132.
4) Compt. rend. **86,** 575.
5) Compt. rend. **86,** 1072.
6) Compt. rend. **87,** 1068.
7) Berl. Ber. **11,** 1261.

Digitized by Google

Anhang.

Apparate und Vorlesungsversuche.

Godefroy, Brenner. (Dingl. p. J. **228**, 279.)

R. Biedermann, Bunsenbrenner aus Glas. (Dingl. p. J. **227**, 398.)

P. Ebell, Bunsenbrenner aus Glas. (Dingl. p. J. **227**, 85.)

R. Muencke, mehrflammige Gaslampen mit Flammenmantel. (Dingl. p. J. **229**, 68.)

L. Cresti, Temperaturregulator für Luftbäder. (Gaz. chim. it. **8**, 292.)

W. Hempel, Gasofen für analytische Operationen. (Dingl. p. J. **227**, 177.)

R. Muencke, Gebläselampen für Fettgas. (Dingl. p. J. **230**, 36.)

C. Le Neve Foster, Reiselöthrohrlampe mit Wachsfüllung. (Dingl. p. J. **227**, 362.)

P. Casamajor, Löthrohrkerzen. (Mon. scient. [3] **8**, 682.)

R. Muencke, Kalklichtlampe. (Dingl. pol. J. **229**, 66.)

Th. Schorer, Wasserluftpumpe. (Dingl. p. J. **228**, 420. Z. anal. Ch. **17**, 177.)

Fr. Neesen, Modification der Quecksilberluftpumpe. (Pogg. Ann. **3**, 608.)

L. v. Babo, selbstthätige Wasserquecksilberluftpumpe. (Ber. d. naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. II, Heft 3.)

R. Muencke, Klemmen mit paralleler Führung. (Dingl. p. J. **230**, 36.)

M. Süss, Aufsatz f. Exsiccatoren. (Dingl. p. J. **229**, 348. Z. anal. Ch. **17**, 319.)

R. Muencke, Burettenträger. (Dingl. p. J. **229**, 366.)

Kleinert, Chamäleonburette. (Dingl. p. J. **228**, 328. Z. anal. Ch. **17**, 183.)

F. M. Raoult, Gasburette. (Z. anal. Ch. **17**, 330.)

H. Bunte, Gasburette. (Dingl. p. J. **227**, 167. Z. anal. Ch. **17**, 332.)

Digitized by Google

E. Büchner, Verbesserung an der Bunte'schen Gasburette. (Dingl. p. J. **228**, 46.)

G. Gore, Gasabsorptionsapparat. (Ch. News **37**, 165.)

E. Ludwig, Vorrichtung zum Sammeln der in Quellen frei aufsteigenden Gase. (Z. anal. Ch. **17**, 338.)

A. Th. H. Verbeck, Correctionsgewichte. (Dingl. p. J. **227**, 400.)

H. Buff, Maasse und Gewichte aus Bergkrystall. (Berl. Ber. **11**, 1076.)

H. Wild, Spiegelablesung mit Fernrohr und Scala bei Präcisionswaagen. (Dingl. pr. J. **227**, 166.)

F. W. Clarke, Bestimmung des Gewichts von Niederschlägen durch das Pyknometer. (Ch. News **37**, 109.) (Bemerkungen hiezu von C. F. Cross, Ch. News **37**, 116; Volney, Ch. News **37**, 160.)

F. Pisani, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts. (Compt. rend. **86**, 350.)

W. Wedding, Apparat zur Ermittlung des spec. Gewichts fester Körper. (Dingl. p. J. **229**, 50.)

Plettner, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts gasförmiger Körper. (Dingl. p. J. **229**, 537. Pogg. Beibl. **3**, 3.)

Recknagel, Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts des Leuchtgases. (Dingl. p. J. **227**, 82.)

G. Dahm, neue Form der Senkwaage. (Dingl. p. J. **228**, 235; 554.)

B. Hirsch, Normalaräometer. (Z. anal. Ch. **17**, 340.)

J. M. Crafts, neues Luftthermometer. (Ann. chim. phys. [5] **14**, 409.)

J. B. Jordan, Glycerinbarometer. (Dingl. p. J. **227**, 507.)

G. Hüfner, Spectrophotometer. (Dingl. p. J. **228**, 238.)

J. E. Reynolds, Messapparat für das Spectroscop. (Ch. News **37**, 115. Phil. Mag. [5] **6**, 106.)

H. W. Vogel, Universalstativ für die Benutzung des Taschenspectroskopes. (Dingl. p. J. **228**, 363.)

F. Hurter, Anemometer f. den Laboratoriumsgebrauch. (Dingl. p. J. 229, 160.)

R. Günsberg, Colorimeter. (Dingl. p. J. 228, 457.)

A. R. Leeds, Colorimeter. (Ch. News **37**, 229.)

W. Tilden, Modification des Hofmann'schen Dampfdichteapparates. (Ch. News **37**, 219.)

J. J. Hess, verbesserte Batterieform. (Dingl. p. J. **230**, 326.)

J. Bayley, verbesserte Waschflasche. (Berl. Ber. **11**, 516.)

T. Brugnatelli, tubulirte Kolben zum raschen Verdampfen grosser Flüssigkeitsmengen. (Gaz. chim. it. **8**, 16. Berl. Ber. **11**, 345.)

Digitized by Google

L. L. de Koninck, Anwendung des Kipp'schen Apparates zur Entwicklung von Chlorgas. (Z. anal. Ch. **17**, 181.)

W. v. Miller, Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure. (Z. anal. Ch. **17**, 76.)

J. E. Reynolds, Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs mittelst unterbromiger Säure. (Ch. News, **37**, 135.)

B. Tollens, Fettbestimmungsapparat. (Z. anal. Ch. **17**, 320.)

E. J. Bevan, Apparat zur fractionirten Destillation unter verändertem Drucke. (Ch. News, **37**, 183.)

J. Kasalovsky, Apparat zur Untersuchung der Rauchgase. (Dingl. p. J. **230**, 480.)

R. Böttger, Nachweis geringer Spuren von Blausäure als Vorlesungsversuch. (Z. anal. Ch. **17**, 499.)

H. Gilm, Vorlesungsversuch. Die Flammenreaction der Borsäure. (Berl. Ber. **11**, 712.)

J. Remsen, Vorlesungsversuch. Entzünden der mit Gas gefüllten Seifenblasen. (Berl. Ber. **11**, 234.)

Digitized by Google

Autorenregister.

Abeles, M.; Glycogen und Baryt 477.
Abney; Oxydation durch rothe Strahlen beschleunigt 562.
Adair, A.; vgl. Michael, A. und A. Adair.
Adam, A.; Milchanalyse 515.
Ador, E. und A. Rilliet; Chloraluminium auf Toluol und CH^3Cl 277; Dixylylketon 433.
— und A. Sauer; Stickstoffgehalt des Nitroglycerins 165.
Albright, Morgan und Woolworth; Hexaäthylbenzol 334.
Allihn, E.; Keton und Sulfurylchlorid 186; SO^2Cl^2 auf Acetessigäther 212.
Amagat, E. H.; Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz 540.
Amato, D.; Olivil 506.
Ambronn; Xylophilin 505.
Andrew und Blair; dialysirte Eisenoxydlösung 102.
Annaheim, J.; Derivate des Sulfobenzids 301.
Anschütz, R.; C^2H^5J auf maleïn- und fumarsaures Silber 200; Nachweis von Fluoren 394; Anthrachinonzersetzung 394; Pyrocondensationen 395; Bromderivate des Phenanthrens 461.
— und Fr. Japp; Oxydation des Phenanthrenchinons 462.
— und L. Kinnikutt; Eisessig und HBr 175; Zimmtsäureäther 380.
Armstrong, H. E.; Constitution des Harnstoffs 266; Sulfosäuren des Mesitylens und Pseudocumols 331; Terpentin- und Campherformeln 388.
Aronheim, B.; Darst. von Quecksilberdiphenyl 302; Zinnphenylverbindungen 302.
Arzruni, A.; Arsenkiese 44.
Atterberg, A.; Fichtenholztheer 276; Chlornaphtaline 453; Fluoranthen 470.
Austen, P. Townsend; Dinitrobromphenol 306.
Avenarius, M.; Volumänderung der Flüssigkeiten 540.
Ayrton, E.; electr. Verh. des Bienenwachses und der $PbCl^2$ 563.
— und John Perry; Eis ein Electrolyt 563.
Babo, L. v.; Luftpumpe 564.
Badoureau; Metallurgie d. Nickels 97.
Baeyer, A. und J. Burkhardt; Dioxybenzophenon aus Phenolphtaleïn 434; Diimidophenolphtaleïn 435.
— und C. Schraube; Bromrosochinon 392.
Baker, H.; Fluoxyvanadate 114.
Balbiano, L.; Buttersäurederivate 180; β-Amidobuttersäureamid 246.
Ballin; vgl. Forcrand de und Ballin.
Ballo, M.; Donauwasser 7; Mineralquellen bei Budapest 8.
Bamberger, E. v.; Salit 52.
Bantlin, A.; m-Nitrophenole und Derivate 307.
Barbet; Dichte reiner Zuckerlösungen 476.
Barbieri, J.; Darst. d. Eiweisstoffe aus Pflanzensamen 507.
— vgl. Schulze, E. u. J. Barbieri.
Barff und Guerout; Conservirung des Eisens 101.
Barfoed; Fermentation des Dextrins 516.
Barilari, S.; Schwefelkrystalle 20.
Barsylowsky; Azoderivate des Toluols 323.
Barth, L.; Invertin 516; Thymol u. schmelzendes KOH 333; Oxycuminsäure 359.
— und G. Goldschmiedt; Ellagen 394.
— und J. Schreder; Diphenole 310; 390.
— und H. Weidel; Resorcinäther 312.
Barral, J. A.; Nitrate in Zuckerrüben 38.
Baswitz, M.; Diastase 515.
Battandier; Heliotropin 498.
Baubigny, H.; Nickeloxyduloxyd 98.
Bauer, A. und J. Schuler; Amylene 153; synth. Prinelinsäure 202.
Baumann, E.; Darst. von Phenolschwefelsäuren 309; 311; 318; 324.
— vgl. Christiani und E. Baumann.
Baumhauer, H.; Aetzfiguren an Quarz 52.

Digitized by Google

Bayer, H.; Säuren der Menschengalle 512.
Bayley, F.; Filtrirpapier und Metallsalzlösungen 3; Waschflasche 565.
Béchamp, J.; Hydroceleflüssigkeit 514; Inversion des Zuckers 515.
Bechi, E.; Bildung der Borsäure 47.
Becke, F.; vgl. Sipöcz, L. und F. Becke.
Becker, Fr.; Bestimmung des Antimons 45.
Becker, F.; Undecylensäure 190.
Beckett und A. Wright; Mekoninsäure 366.
Beckert; Alkaloïd in der Chininblume 496.
Beckmann, E. O.; Oxydation der Dialkylsulfide 133; 134; 137; 138; 140; Aethylendiäthylsulfon 163.
Beckurts, H. und R. Otto; Schwefelsäuresemichlorid 25; Dichlorpropionsäure 178; Brenztraubensäure und PCl^5 210; SO^3HCl auf arom. Kohlenwasserstoffe 281; arom. Sulfone 283.
Becquerel, Edm., Kobalt in der Galvanoplastik 99.
Beilstein, F.; Trennung von Ni und Zn 98; Perchlorphenolchlorid 305.
— Kuhlberg; Benzylchloride und Bromide 318.
— und A. Kurbatow; gechlorte Benzole 288; Chlornitrobenzole 289; Chloraniline u. Chlornitroaniline 292; 293; Chlorphenole 305.
Bel, J. A. Le; Amylalkohol 138.
— und Greene; $ZnCl^2$ und Methylalkohol 133; Aethylenkohlenwasserstoffe 151.
Bell, Chichester, A.; Aethylpyrrol 227; Diäthyl- und Dimethylcarbopyrrolamid 240.
— vgl. Watts, C. W. und C. A. Bell.
Bellammy; vgl. Lechartier u. Bellammy.
Bellucci, G.; H^2O^2 im Pflanzensaft 11.
Bemmelen, J. M. v.; Absorptionsvermögen der Ackererde 3.
Bendix, J.; Oxyphenylsulfoharnstoff 308.
Benedikt, R.; Nitrobrenzcatechin 312; Phloroglucinderivate 318; Phlorobromin 318; vgl. Weselsky und R. Benedikt.
Benzinger, E.; vgl. Kämmerer H. und E. Benzinger.
Berendes, J.; vgl. Schmidt E. u. J. Berendes.
Berglund, E.; Amidosulfonsäure 27.
Bernard, Claude; Gährung 515.
Bernard, J.; phys. Wirk. der Salicylsäure 350.
Bernick; gerbsaures Chinin 489.
Bernthsen, A.; Amidine 231; Thiamide 247; 248; 249; Triphenylguanidine 261; Reduction des Sulfoharnstoffs 268.
— und H. Klinger; Thioharnstoffe u. Alkylhaloïde 270.
— u. H. Trompetter; Amidine 232.
Bert, P.; Stickoxydul als Anästheticum 31; CO^2 in Blut 514.
Berthelot; Stabilität des Ozons 19; Ozon und salpetrige Säure 19; Ueberschwefelsäureanhydrid 27; Schmp. des HNO^3 37; Schmp. der H^3PO^4 39; Sublimat. v. NH^4NO^3 61; spec. Wärme und Schmelzwärme des Galliums 81; Chloroform, Schmp., Verh. zu KOH 128; Explosion in Gruben 122; Oxydation des Aethylens 145; Hülfsäuren bei der Aetherbildung 173; Schmp. des Chlorals 183; Hydrirung aromat. Kohlenwasserstoffe 288; opt. Verh. des Metastyrolens 379; Gährung 515; Aetherification, Rolle der Hülfsäuren, Bedeutung der Metallchloride 534; relat. Affinität des Sauerstoffs zu den Halogenen 547; thermochemische Untersuchungen 546; exothermische Reactionen 535.
Bertoni, G.; Oxydation d. Hydroxylamins 61.
Bertrand, Em.; Leodhillit 96.
Betty; ölsaures Wismuth 191.
Beuttel; vergl. Claus Ad. und Beuttel.
Bevan, E. J.; Destill. 566.
Bidaud; Borsäureflamme 47.
Biedermann, R.; Bunsenbrenner 564.
Biel, J.; Kerosin 122; Eisenalbuminat 514.
Billings, G. H.; Schmiedbarkeit des Eisens 101.
Bindschedler und Busch; Fabrikation von Resorcin 312.
Bischof, C.; Bauxit 74.
Bischoff, O.; vgl. Wallach O. und O. Bischoff.
Bizio, G.; Wasser von Pejo 10.
Blair, J.; N in Cyan 29.
— vgl. Andrew und Blair.
Blanchier; phys. Wirk. d. Salicylsäure 350.
Bleekrode, L.; Electricitätsleitung und Electrolyse 562.
Bleunard, A.; Derivate des Trimethylamins 224.
Blondeau, C.; Gährung 515.
Blunt, F. P.; vgl. Downes, A. H. u. F. P. Blunt.
Blyth, W. W.; Sublimation der Alkaloïde 486.
Bochefontaine, phys. Wirk. der Salicylsäure 350.
— und de Freitas; Pao-Pereira 498.
— u. Mourrut; Schirlingssamen 506.
Bode, Fr.; Kupfergewinnung zu Ocker im Harz 85.

Digitized by Google

Boek, K.; vergl. Liebermann C. und K. Boeck.
Böttger, R.; H^2O^2 11; Bild v. Ozon 19; Ausdehnung des Wismuths beim Erstarren 45; Blausäurenachweis 566; Reagenz auf Nickelsalze 97; Zinnchlorür und $KClO^3$ 110.
Böttinger, C.; Dissociation des Salmiaks 60; Mercaptanglycolsäure 194; Milchsäure u. P^2S^5 194; Monosulfomilchsäure 195; Glyoxylsäure 198; Aldehydsäuren und Ketonsäuren 208; Base aus Benzalchlorid und Anilin 227; Anilinuvitoninsäure 247; Acetylenharnstoff 267; Allantoïnbildung 272; $SOCl^2$ auf Benzol 282; Sulfo-p-brombenzoësäure 340.
Bogomoloff; Darst. von Trimethylenbromid 150.
Boillot; H^2O und H_2SO^4 28.
Boisbaudran, Lecoq de; Aequival. des Galliums 81; Legirungen des Galliums 82.
— und E. Jungfleisch; Gallium 80. 81.
Bolton, H. Carrington; natürl. Schwefelmetalle und Jod, KJ oder Citronen 22.
Boltzmann, L.; Gesetz der Ausdehnung 540.
Bong, Gaston; Analyse von Silicaten 50; Manganblau 107; Chromblau 108.
Bontraux, L.; Milchsäuregährung 515.
Borchers, W.; Best. der CO^2 in Mineralwässern 54.
Bornträger, H.; Apfelsinenschalenextract als Indicator 2.
Bouchardat, G.; Valerylene 156.
Bourgoin, C.; Dibrenzweinsäureketon 199.
Bourgoin, E.; Löslichkeit einiger org. Säuren 173. 338. 347. 350.
Boussingault; Carbonisirung des Nickels 97; Chromstahl 101; Kuhbaum 506.
Boovet, A.; Gasverdichtung 19; electro-chemische Wirkung unter Druck 563.
Bowrey, J. J.; Urechites suberecta 501.
Bräuning; Kupfergewinnung zu Ocker im Harz 85.
Brandenburg, R.; vgl. Brunner, H. und R. Brandenburg.
Braun, Fr.; Electricitätsentwicklung 562.
Brauner, B.; Atomwärme einiger Elemente 66; Trimethylcarbinolderivate 223.
Bremer, G. J. W.; vergl. Mulder, E. und G. J. W. Bremer.
Brendel, R.; Meteorit von Vavilovka 53.
Breuer, A. und Th. Zincke; Kohlenwasserstoff aus Styrolenalkohol 401; Pinakoline 436; Styrolenalkohol 437; Pinakoline aus Hydro- und Isohydrobenzoïn 440.
Brieger, L.; Phenolausscheidung d. Thierkörpers 304; flüchtige Bestandtheile der Fäces 510.
Brown; Essigsäure im Opium 175.
Brown, T. M.; Zink als Reductionsmittel 83.
Brown, W. S.; Sipylit 77.
Brown, Crum und E. A. Letts; Thetine 169.
Brücke, E.; Ammoniak im Wasser 30.
Brügelmann, G.; kryst. Metalloxyde 61; Zinkoxyd 84.
Brugnatelli, T.; Verdampfen 565.
Brunk, H.; Alizarinblau 464.
Brunner, C.; Toluoldisulfosäuren 324.
Brunner, H. u. R. Brandenburg; Na und $C^2H^3Cl^3$ 148; Methylviolett 448.
Brush, G. und E. Dana; Manganmineralien 107.
Bruylants, G.; Zusammensetzung d. flüchtigen Oele 382; Zersetzung des Calciumpimarates 389.
Buchanan, J.; Gase im Seewasser 8.
Buchka, K.; Acetophenon und Natriumamalgam 437.
Buchner, M.; Weinsteingehalt des Weines 205.
Buchner, O.; Meteorit von Hungen 103.
Buckney, E.; Azoderivate des Toluidins 324.
Büchner, E.: Bürette 565.
Buff, H.; Gewichte 565.
Bullock, Ch.; Bromhydrate der Alkaloïde 486.
Bunge, G. u. H. Schmiedeberg; Hippursäure in den Nieren 238.
Bunsen, R.; Trennung und Bestimmung von As und Sb 41.
Bunte, H.; Bestimmung des Wasserstoffs 6; Bürette 564.
Burcker, E.; kohlensaures Uran-Ammon 109.
Burg, O.; Kohlenwasserstoffe d. Braunkohlentheers 275.
Burger, H.; Constitution der Lösungen 536.
Buri, Eug.; Thymolähnlicher Körper in Thymus Serpyllum 334; Aufsuchung des Morphiums 487; Elemisäure 505.
Burkhardt, J., vgl. Baeyer, A. und J. Burkhardt.
Busch, J.; Chloräther 136; Acetylchloralalkoholat 183; Cyankalium u. Chlorverbind. 252.
Busse, E.; Reichsnickel- und Bronzemünzen 98.

Digitized by Google

Butlerow; vgl. Wischnegradzky und Butlerow.
Byasson, H.; Trichloracetal 184; phys. Wirk. der Salicylsäure 350; Maté oder Paraguaythee 481.

Cahours, A. und E. Demarçay; Oxalsäure u. Alkohole 132. 134. 138. 139. 141. 142.
Cailletet, L.; Gasverdichtungsapparate 19. Verdichtung des Stickstoffs 29. Erkenn. von Weinsäure neben Citronensäure 207.
Callies, Fr.; vergl. Claus, Ad. u. Fr. Callies.
Cameron, C. A.; Bestimmung des Bleis 94.
— und E. W. Davy; selensaures Ammonium 28.
Campani; Hippursäure 238.
Cannizzaro, S. und Carnelutti; Metasantonin 484.
— und L. Valente; Santoninderivate 483.
Canzoneri, F.; vergl. Paternó, E. und F. Canzoneri.
Capranica, S.; Retinapigment 513.
Capron, J. Rand; photographirte Spectren 560.
Carnelly, Th.; Schmelzpunkte der Elemente 547. 548.
— und L. T. O'Shea; Zinntetrabromid 110.
— und W. Carleton Williams; hochliegende Siedepunkte 549.
Carnelutti; vrgl. Cannizzaro, S. und Carnelutti.
Carnot, A.; Kaliumbestimmung 56.
— und A. Riche; Blei im Wismuthsubnitrat 46.
Caro, H. und C. Graebe; Aurin und Rosolsäure 413. 414. Dioxybenzophenon aus Aurin 434.
Casali, A.; Gallensäuren, Gallenpigmente 512.
Casamajor, Carl; Löthrohrreaction 94. Löthrohrkerzen 564.
Castan, Fr.; Best. d. Na im KNO^3 59.
Cech, C. O.; Chloralcyanidcyanat 253. HCN und Benzanilid 252. Harnstoff und Trichlormilchsäure 267. Rosmarinöl 386.
— und B. Dehmel; Cyanamid 258.
Chancel, G.; Nitrosäurenderivate der Acetone 187.
Chapuis und Linossier; Nachw. v. Pb im Wismuthsubnitrat 46.
Cheney, Margaret, S. u. Ellen Swallow Richards; Trennung des Ni v. Fe 98.
Christiani. A.; Phenol. Indol und Benzol im Thierkörper 285.
— und E. Baumann; Phenolschwefelsäurebild. 309.
Church, A. H., Chlorophyll u. Zinkstaub 504.
Cimician, G.; Harze u. Harzsäuren 505. Elemiharz u. Zinkstaub 505. Spectren der Elemente, der Dämpfe etc. 560.
Claes, F.; Veränderlichkeit der Lage von Absorptionsstreifen 561.
Claisen, L. und F. H. Morley; Benzoylcarbonsäure 372.
— und J. Shadwell; Synthese der Brenztraubensäure 211. Amid der Brenztraubensäure 247. Acetylcyanid 255.
Clarke, F. W.; spec. Gewicht vieler Salze 4. Best. d. Cadmiums 85. Best. des Quecksilbers 91. Spec. Gewichte von Salzen 537. Pyknometer 565.
Classen, A.; Fe^2O^3 u. Salzsäure 102.
Claus, Ad.; Dichloressigäther 175. Crotaconsäure 200. Chlormaleïnsäureamid 247. KCy u. Chloral 252. Einführung von Cyan in organ. Verbind. 252. Chinabasen u. Jodäthyl 487.
— und Beuttel; Trichloressigäther u. Cyankalium 176. Monochlorcrotonsäureäther u. Cyankalium 189.
— und Fr. Callies; Dibrombernsteinsäureäther 198. KCy auf Dibrombernsteinsäureäther 254.
— und Franck; Chlormaleïnsäureäther 200. Aethenyltricarbonsäure 206.
— und Hörmann; Chlorpropylen u. Methylchloracetol 150. Brenzweinsäure 199.
— und Fr. Mallmann; o-Azobenzoësäure 340.
— und O. May; Nitrophtalsäure 349.
— und Jul. Moser; Azobenzolsulfosäure 297.
— und Scheid; Trichlorbuttersäureäther u. Cyankalium 180.
— und v. Wasowicz; Crotaconsäure 201.
— und Reinh. Weiss; Dichloressigäther u. Cyankalium 176. Cyankalium u. Dichloressigäther 254.
Clausius, R.; Energie eines Körpers und seine spec. Wärme 540.
Clausnizer, Fr.; Schwefelselenoxytetrachlorid 25; Schwefelverb. 26.
Cleaver, E. L.; Best. d. Morphiums 487.
Clermont, A.; Trichloracetanhydrid 176.
Clermont, Ph. de und J. Frommel; Dissociation der Metallsulfide 27. 42. Dissociation der Schwefelmetalle 539.
Clève, P. T.; Didym u. Lanthan 80. Dichlornaphtaline 453. Nitronaphtalinsulfosäure 459.

Digitized by Google

Clewing, C.; Brenztraubensäure u. alkal. Sulfite 211.
Cloëz, S.; Mineralüberzug 52. NaCl u. Magnesiumcarbonat 59. Kohlenwasserstoffe aus Spiegeleisen 124.
Cloizeaux, A. Des; Krystallform des Wismuthsubnitrats 46. Adamin 85. Krystallform des Quecksilberjodürs 91.
Cochin, D.; Diplatinophosphorchlorür 111.
Cöllen, Th.; Sulfo-p-chlorbenzoësäure 340.
Coleman, J. J.; Malzextract 516.
Collins; Duporthit 52.
Conrad, M.; Acetopropionsäure 213. Aethoxacetsäureäthyläther 214. Derivate des Acetessigäthers 344.
— und W. R. Hodgkinson; Derivate des Acetessigäthers 345.
— und L. Limpach; Darst. org. subst. Acetessigäther 209.
Conroy, John; Licht von $KMnO^4$ reflectirt 559.
Contamine, G.; Bild. d. Zuckers in den Rüben 507.
Cooke, J. P. jun.; H^2S als Reagenz 21. Atomgewicht des Antimons 44.
Cooper, W. J.; vergl. Wanklyn, J. A. und W. J. Cooper.
Coppola, M.; Electrolyse von Glycosiden 479.
Coquillion, J.; Palladium u. Kohlenwasserstoffe 122. Kohlenwasserstoffe u. Wasserdampf 122. Explosionen in Gruben 122.
Corenwinder, B.; Zusammensetzg. und Function der Blätter; Bild. d. Zuckers in den Rüben 507.
Corfield, W. H.; Apparat zur Abscheid. des Fetts 174.
Corne, J.; Darst. d. phosphorigen Säure 39.
Cornu, A.; Sonnenspectr. 560.
Cossa, A.; Mineralquelle auf Vulcano 10. Vorkommen von Cs u. Rb 58. Vorkommen von Didym u. Cerium 80. Molybdänglanz 117.
Costë, W. La; Phenylarsenverbind. 235.
Councler, Const.; Borverbind. 47. Isopropylborat 138. Caprylborat 142. Aethylenmonoborat 148. Borchlorid auf Benzol und Benzylalkohol 284.
Crafts, J. M.; Luftthermometer 565.
— vergl. Friedel, C. u. J. M. Crafts.
Cresti, L.; Temperaturregulator 564.
Cross, C. F.; Pyknometer 565.
— und S. Suguira; Metalle und Jod oder Brom 17.
Crova, A.,; spectrometrische Untersuchungen 560.
Crow, J. K.; Derivate des Allylacetons 188.
Dahm, G.; Senkwaage 565.
Dale, R. S. und C. Schorlemmer, Aurin 413.
Dana, E. S.; Krystallmessungen 120.
— vergl. Brush, G. und E. Dana.
Danilevsky; Protalbin 514.
Daremberg, G.; Ozonreaction 19.
Daubrée; gediegen Eisen aus Grönland 103. Meteorite 103. Meteoreisen von S. Caterina 103.
David, J.; Trennung von Stearin- u. Oelsäure 190.
David, R.; vergl. Prunier, L. und R. David.
Davis, G. E.; Kupfer aus Pyriten 85.
Davy, E. W.; Nitroprusside u. Chlor 56.
— vergl. Cameron, C. A. und E. W. Davy.
Debray, H.; Bleisesquioxyd 95.
— vergl. Deville, H. Sainte Claire und H. Debray.
Decharme, C.; Verdunsten des Aethers 135.
Degener, P.; Phenol aus Benzolsulfosäure 303. Volumetr. Best. des Phenols 303.
Dehmel, B.; vergl. Cech, C. O. und B. Dehmel.
Delachanal; vergl. Vincent, C. und Delachanal.
Delafontaine, Marc.; Ceritmetalle 75; Terbium 75; Philippium 76; Sipylit 78; Decipium 78; Didym 79.
Demarçay, Eug.; Heptilsäure 191. Bromid d. Isobutylacetessigäthers 214.
— vergl. Cahours, A. und E. Demarçay.
Demole, E.; Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe 143. 147.
— und H. Dürr; Bereitung u. Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe 146.
Dennstedt, M.; Thioameisensäurebenzyläther 320.
Denzel, J.; vergl. Staedel, W. und J. Denzel.
Descamps, A.; Arsenmetalle 43. Kaliumkobaltcyanür 100.
Deshayes, volum. Best. d. Mangans 104.
Destrem, A.; Leucinderivate 238. Anilin u. $CuCl^2$ 290. Cholalsäure 510.
Deville, H. Sainte Claire; Verdichtung des Stickstoffs, Apparat 29.
— und H. Debray; Oxyde der Platinmetalle 112. Palladiumchlorid-Ammon 114. Oxyde der Platingruppe 559.
Dewar, J.; vergl. Liveing, G. D. und J. Dewar.
Diehl, Th.; Chlor- u. Bromanthracen

Digitized by Google

462. Chlor- und Bromderivate des Anthrachinons 464. Chlor- u. Bromalizarine 464. Purpurin u. Oxypurpurin 467.
Diehl, Th. und V. Merz; Trioxychinon 316. Naphtalinsäure 456. Dibromnaphtochinon 458.
Dietl, M. J.; vergl. Vintschgau, M. und M. J. Dietl.
Dieulafait, L.; Vorkommen des Ammoniaks 30. Borsäureflamme 47. Ursprung der Ba- u. Sr-mineralien 62.
Disqué, L.; Urobilin 512.
Ditte, A.; Hydratationswärme des Borsäureanhydrids 47. Quecksilbersulfat u. Salzsäure 92. Reciproke Reactionen 534.
Dittler, A.; vergl. Liebermann, C. und A. Dittler.
Dittrich, E.; chloräthylsulfosaures Methylamin 222. Methyltaurin 240. Taurocyamin 262. Methyltaurocyamin 263.
Dobbie, J. J.; vergl. Ramsay, W. und J. J. Dobbie.
Dobbin; vergl. Frankland und Dobbin.
Döbner, O.; Malachitgrün 409. Farbstoffe aus Dimethylanilin 411.
— und W. Stackmann; Oxyketone 435.
Dollfuss, E.; Darst. v. pikrinsaurem Ammoniak 308.
Donath, Ed.; empyreumatische Stoffe im käufl. Ammoniak 30. Glycerinnatronlösung 59. Alkal. Glycerinlös. u. Metalloxyde 166. Invertin 516.
Donny, Fr.; Verflüssig. v. Gasen 29.
Dorp, W. A. van; vergl. Hoogewerff, S. und W. A. van Dorp.
Dott; Milchsäure in Weidenrinde 483.
Downes, A. H. und F. P. Blunt; org. Mat. im Trinkwasser 7.
Dragendorff, Add-Add 480. Werthbestimmung der Flores cinae 485. Bitterstoff in gefaultem Mais 486. Reaction auf Brucin 492. Gelsemin; Gelsemium 498. Nachw. d. Pilocarpins 499. Nachw. d. Taxins 500. Theobromindarst. 500. Murexidreact. 500. Nachw. u. Reaction ätherischer Oele 505. Ubyaea Schimperi 507. Kossala 507.
Draper, H. N,; Natriumamalgam Herstell. 59.
Drechsel, E.; H^2O^2 14.
— und H. Möller; Aethercomensäure, 482.
Drygin; Chininharnstoffchlorid 488. Cinchonidin 491.
Duclaux, E.; Oberflächenspannung in der Reihe der Alkohole u. Fettsäuren 553. Spannkraft der Dämpfe gemischter Flüssigkeiten 552.
Dürr, H.; vergl. Demole, E. und H. Dürr.
Dumas; spec. Gew. des festen Sauerstoffs 18. Aequivalente der Elemente; Silber u. Sauerstoff 92.
Dupré, A.; Gallium 82. Sulfoessigsäure 177. Sulfopropionsäure 179.
Durand, E.; Boraxgew. in Californien u. Nevada 48.
— vergl. Spring, W. u. E. Durand.
Durin; Inversion der Sacharose 475.
Duvillier, E.; Thioxybuttersäure u. Thioxyvaleriansäure 195. Norm. Methyloxybuttersäure 195.

Ebell, P.; Alkaliglas u. Schwefel 50. Metalloxyde in Glas 51. Bunsenbrenner 564.
Ebel; vergl. Knapp und Ebel.
Eder, Josef Maria; Salpetersäurebestimmung 37. Löslichkeit d. Silbernitrats in Weingeist 93. Gerbsäurebest. 368.
Ehrenwerth, Jos. von; directe Darstellung von Eisen u. Stahl 101.
Ehrhardt, W. und E. Fischer; Hydrazine 230.
Ekstrand, G.; Hydrochinonphtaleïn 435. Naphtopikrinsäure 455.
Elliot, J. F.; vergl. Norton, L. M. und J. F. Elliot.
Elsässer, Emil; Electrolyse 5.
Eltekoff; Synthese der Aethylenkohlenwasserstoffe 142. 145. Bildung der Glycole 145. Propylenglycol 164.
Emde, B. und Dunin von Wasowicz; Ozonwasser 20.
Engel; vergl. Moitessier und Engel.
Engler, E.; Tetraphenyläthan 399. Acetophenonderivate 426. Schwefelabkömmlinge des Benzophenons 428. Acetophenon u. Natriumamalgam 437.
Erdmann, J.; Rothweinfarbstoff 505.
Erémine; Oxalsäurelösung u. Ozon 198.
Erlenmeyer, E.; Phosphate 39. Darst. von $C^2H^4Br^2$ 148. Darst. von Glycol 163. Aethylencyanhydrin 163. Acrylsaures Natrium u. KOH 189. Aethylenmilchsäure 194. Aepfelsäure u. verd. Schwefelsäure 203. Aethylencyanhydrin 255.
Esilmann, A.; vergl. Spencer, R. und A. Esilmann.
Étard, A.; gemischte Sulfate 24. Eisenoxyddoppelsulfate 102. Amylene 153. Aromat. Verbind. u. CrO^2Cl^2 285.
— vergl. Gal, H. und A. Étard.
Etti, C.; Gerbstoffe d. Hopfenzapfen 481. Malabrisches Kinogummi 500. Bixin 502.
Ewald, E.; Coerulignonderivate 393.

Digitized by Google

Exner, Franz und Guido Goldschmiedt; galvan. Leitungsvermögen 562.

Fabinyi, R.; Diphenoläthan 396.
Fagi; Wurzel v. Paeonia Montan 483.
Fahlberg, C. und M. W. Iles; Schwefelbestimmung 20.
Fassbender, R.; Calciumsulfatdoppelsalze 63.
Favé; Schwingungen der Materie 517.
Favre und Valson; krystallinische Dissociation 559.
Fenton, H. J. H.; NaClO u. Amide 55. Hypochlorite u. Amide 263. 266. Chinidin u. Hypochlorite 489.
Feray, E.; Holzasche z. Bleichen 57.
Fileti, M.; Amygdalin, Zink u. HCl 479.
Finkener, R.; phosphormolybdänsaures Ammon 38.
Finkler, D.; org. Analyse 118.
Fischer, E.; Chlornaphtaline 453.
Fischer, E.; Amine u. Ferrocyanwasserstoff 221. Hydrazinverbind. der Fettreihe 228. Aromat. Hydrazine 229. Hydrazinharnstoffe 268.
— vergl. Ehrhardt, W. und E. Fischer.
— und O.; Tolylphenylcarbinol 395. Triphenylmethanchlorid u. Diphenylenphenylmethan 398. Triphenylmethan 402. p-Tolyldiphenylmethan 405. Rosanilin u. p-Rosanilin und Abkömmlinge 406. Malachitgrün 408. Farbstoffe aus Dimethylanilin 411. Bild. v. Methylviolett 412. Aurin u. Rosolsaure 413.
Fischer, W. W.; Mangantetrachlorid 105.
Fischli, W.; Constit. der Dioxybenzole 310.
Fittica, F.; Constitution des Benzols 275. Nitrobenzoësäuren 339.
Fittig, R.; Harnsäureformel 273. Oxydation des Phenanthrenchinons 462.
— und F. Gebhard; Isodiphensäure 395; Fluoranthen 470.
— und A. Schmitz; Diphenylenmethan 394.
— vgl. Hillebrand, W. F. und R. Fittig.
Fitz, A.; Schizomycetengährungen 119. Sdp. verd. Butylalkohols 138. Destill. gemischter Fettsäuren m. Wasser 174.
Flavitzky; Amylene 153. Propylenglycol 164. Amylglycol 164. Russisches Terpentinöl 385.
— und Kriloff; Valerylen und Derivate 156. 157.
Flight, W. u. S. N. Maskelyne; Liskeardit 44.
Flückiger, F. A.; Nachweis von Fuchsin im Wein 448. Chiniretin 489. Gurjunharz 506.
Fontenay, A. de; vergl. Ruolz, H. de und A. de Fontenay.
Forcrand, de und Ballin; Silberultramarin 72.
Foster, W.; Bestimmung d. NH^3 31. Hypobromite und Amide 245.
Foster, C. Le Neve; Löthrohrlampe 564.
Fouqué, A. und A. M. Levy; Nephelin und Amphigen 51.
Franck; vgl. Claus, Ad. u. Franck.
Frank; Bromfabrikation 17.
Frankland, E.; Leuchtkraft des Benzols 276.
— und Dobbin; Aethyliden 130. 149.
Fraude, G.; Aspidospermin 496.
Freda, P.; Ammoniumnitratbild. 60. Tannin 368.
Fredericq, L.; Hämocyanin 513.
Freitas de; vgl. Bochefontaine und de Freitas.
Fremy, E.; Verseifung der Fette durch Schwefelsäure 125.
Frenzel, A.; Magnesiaalaun 64.
Frerichs, F. u. F. Smith; Didym und Lanthan 79. 80.
Fresenius, R.; Wasser von Schlangenbad 9. Magnesiumcarbonat im Hunyadi-János-Wasser 64. Werthbestimmung des Zinkstaubs 83. Bestimmung von Cu u. S in Kiesen 87.
Friedel, C. und J. M. Crafts; Synthese von Phenolen, der Benzoësäure etc. 284.
Friederici, Th.; Dinitrotoluidin 321; Dinitro-p-toluidin 322.
Friedrich, A. R.; Brommethacrylsäure 189.
Frommel, J.; vgl. Clermont Th. de und J. Frommel.
Fronmüller, C.; Cyanthallium 96.
Fudakowski, H.; Galactose und Lactoglycose 476.
Fürbringer, P.; Nachweis d. Quecksilbers im Harn 91.
Fürst, E.; Monochloressigsäure 149.
Funaro, A.; Mutterlauge von Volterra 10.

Gabriel, S.; substituirte Phtalanile 347.
— und A. Michael; Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride 441.
Gaiffe, A.; Kobalt in d. Galvanoplastik 98.
Gail, Fr.; vgl. Staedel, W. und Fr. Gail.
Gaillard, Ed.; Nachweis d. Arsens 40.
Gal, H. und A. Étard; Strychninderivate 492.
Gantter, Fr.; Aethylidenhydratsuccinsäure 204.

Digitized by Google

Gard, W. E.; Kohlenstoff im Nickelmetall 98.
Garnier, J.; Nickelerz 98.
Garrigou; Vorkommen des Quecksilbers 90.
Gaudin, M. A.; Constitution einiger Silicate 50. Structur einiger Mineralien 537.
Gautier, A.; Catechine 479. Farbstoff der Roussillon-Trauben 504.
Gawalowski, A.; Chromsäure 108.
Gayon, U.; inactive Glycose des Rohrzuckers 475. Gährung 515.
Gebhard, F.; vgl. Fittig, R. und F. Gebhard.
Geddes, P.; Chlorophyll 513.
Genth, F. A.; Vanadmineralien 116. Tellurmineralien 29.
Gerichten, E. v.; Chlorcymole 332. Nitrocymol 332.
— und W. Rössler; Oxytoluylsäure 358.
Gerland, B. W.; neue Erden 79. Sulfate des Vanadpentoxyds 115; Sulfate des Vanadtetroxyds 116.
Gernez, D.; Krystallisiren übersättigter Lösungen 547. Sieden übereinander geschichteter Lösungen 552. Zersetzung explosiver Stoffe u. Sieden überhitzter Lösungen 551.
Gerrard, A. W.; Duboisin 498; Pilocarpinsalze 499.
Geuther, A.; Diäthylglyoxylsäureamid 247.
Geyer, W. E.; vgl. Morton, H. und W. E. Geyer.
Giffard, H.; Darstellung von Wasserstoff 4.
Gilm, H.; Borflamme 566.
Girard und Pabst; Nitrosulfonsäure 36.
Gladstone, J. H. und A. Tribe; Electrolyse d. Kaliumnitratlösung 57. Kupferzinkpaar und alkalische Oxysalze 88. Kupferzinkpaar auf organische Verbind. 120. Aluminiumalkoholate 132.
Glasenapp, M.; Ammonium-Magnesiumsulfat 64.
Glénard; Unterscheidung von Chinin und Cinchonin 489.
Godeffroy, R.; Cäsium- und Rubidium-Doppelchloride 58. Chinaalkaloïde u. Sulfocyankalium 487. Brenner 564.
Götter, H.; Phosphenylderivate 234.
Goldschmidt, A.; Methyliden-, Aethyliden- und Amyliden-imidsilbernitrat 241. Hydrazotoluol 323.
Goldschmidt, V.; Zeolithe vor d. Löthrohr 51. Goldprobe 109.
Goldschmiedt, G.; Idrialin 471. Ammoniakgummiharz und KOH 505.
— vergl. Barth, L. und G. Goldschmiedt.
— vgl. Exner, Franz und Guido Goldschmiedt.
Goldstein; Phenol und verd. Salpetersäure 303. Nitrophenole u. Bromnitrophenole 306.
Golubeff; Nitrirung des Desoxybenzoïns 431.
Goppelsroeder; Unterscheidung natürlichen und künstlichen Alizarins 464.
Gore, G.; Absorptionsapp. 565.
Gorup-Besanez, G. v.; Schörnbornquelle in Kissingen 9.
Gossmann, A.; vergl. Wallach, O. und A. Gossmann.
Gouy; Transparenz farbiger Flammen 561.
Grabowski, Jul.; Dinaphtyltrichloräthan 460.
Graebe, C.; Alizarinblau 465.
— vgl. Caro, H. und C. Graebe.
Grätzel, A.; Eupitton und Pittakall 423.
Gratama, W. D.; Traubenzuckerbest. 474.
Grawitz, S.; Anilinschwarz 451. Nitroalizarin 464.
Greene, F. V.; Guaranagerbsäure 481. Chamaelirin 480. Caffeïn aus Guarana 496.
Greene, W. H.; Aceton und $ZnCl^2$ 186. $ZnCl^2$ auf Aethylalkohol 134; Aether 135.
— vgl. Bel, Le und Greene.
Gréhant, N.; CO im Blut 54.
Grete, E. A.; Analyse stickstoffhaltiger Stoffe 30. Best. der HNO^3 38. Xanthogensaures Kalium 55. Analyse org. Stickstoffverb. 118.
Griess, Peter; Reagens auf salpetrige Säure 33. Uramidosalylsäure 352; Nitrooxybenzoësäuren 353. Farbstoffe aus Diazosulfosäuren u. Phenolen 448.
Grimaux, E.; Synthese des Alloxantins 272.
Grosheintz, H.; Methylallyl 151. Bromallyl 155.
Grothe, Otto; Jodnitrobenzoësäuren 339.
Grotzki; vergl. Krämer, G. und Grodzki.
Groves, C. E.; Protocatechusäure aus Ingwer 483.
— vgl. Stenhouse, J. u. C. E. Groves.
Gruber, D.; vergl. Musculus, F. und D. Gruber.
Gruber, M.; Protocatechusäure und N^2O^3 364.
Gruner, L.; Pyroxen 52.
Gscheidlen, R.; Zuckergehalt der

Digitized by Google

Milch 476. Darst. von Blutkrystallen 512.
Guareschi, J.; Oxydation d. Thialdehyds 150. Oxydation des Taurins 240. Carbothialdin u. Thialdin 243. Sulfocarbaminbisulfid 265. Oxydat. des Sulfoharnstoffs 268. Sulfoharnstoffe 270.
Gülly, L.; Ozonreaction 19.
Gümbel, C. W.; Meteorsteine aus dem vorigen Jahrhundert 103. Manganmineral 107.
Günsberg, R.; Colorimeter 565.
Guerout; vergl. Barff und Guerout.
Guimet, Em.; Selen und Ultramarin 73.
Gukassianz, P.; Corallin 423; Oxalsäure und Resorcin 423.
Gunning, Anaerobiose 515.
Gustavson; $AlCl^3$, $AlBr^3$ und aromat. Kohlenwasserstoffe 67. Aluminiumbromid und aromat. Kohlenwasserstoffe 276. 278.
Guthrie, F.; Salzlösungen und gebundenes Wasser 546.
Guyard, A.; Synthese der Phtalsäure und des Fluoresceïns 347.
Guyot, P.; Calciumphosphat 64. Bromal 184. Verb. d. Pikraminsäure 308. Hirondelin 509.
— und Ridaux; Mineralwässer als Electricitätserreger 11.

Habermann, J.; Derivate des Dimethylhydrochinons 315.
Hadebeck, A.; optische Untersuchung des Methenyl-o-phenylen-diamins 297.
Häussermann, Carl; Benzine 123. Anilinfabrikation 290.
Hagen, J.; Traubenzucker u. Kupferoxyd 474. Traubenzuckerbest. 477.
Hager, H.; Darst. von HBr 17. Tereben 386.
Hahn, E.; vgl. Staedel, W. und E. Hahn.
Haitinger, L.; Nitrobutylen 151.
Haller, Alb.; Campherderivate 388.
Hammerschlag, W.; Anthrachinoncarbonsäure 467.
Hampe, W.; Zinkbestimmung 83. Kupferoxydulbestimmung 88.
Handl, Al.; vgl. Přibram, R. u. Al. Handl.
Hannay, J. B.; Schwefel und Brom 22. Bowlingit 52. CS^2 und JCl^3 55. Volum. Best. d. Cyanide 55. Volum. Best. v. Cyaniden 252.
Hanriot; Propylenglycol 164. Monochlorhydrin 166. Trimethylglycerammonium 224.
Hardmann, E. T.; Trennung der Mineralien von Gangart 91.
Hardtmuth, Fr.; Dimethylacetsuccinsäureäther 215.
Harnack, E.; Alkaloïde der Ditarinde 497.
Harrow, G. H. U.; Diacetsuccinsäureäther 216. Pyrotritarsäure 216.
Haushofer, C.; krystallogr. Unters. von Manganphosphaten 105. Krystallbeschreibungen 120.
Hautefeuille, R.; Kieselsäurekrystalle 49. Albit 52.
Hays, G. D.; Bestimmung des Morphiums 487.
Hebenstreit, C.; Feldspath, Glimmer 52.
Hecht, Otto; Oxydation von Kohlenwasserstoffen 125. β-Hexyljodid 131. Hexylen 154. Hexoylen 157. 158.
— und Jos. Munier; Hexylenglycol 165. Isoheptylsäure 182.
Heckel, Ed.; phys. Wirk. d. Salicylsäure 350.
Hehner, O.; Mineralwasser vom Cap der guten Hoffnung 8. Bestimmung von Chloraten 88.
Heinrich; Best. von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker 476.
Heintz, W.; Amidobuttersäure 238. Amidotrimethyloxybuttersäure 239. Acetonamine 243.
Heinzelmann, J.; Benzolsulfosäuren 300.
Heinzelmann, Rob.; Schleimsäurederivate 208.
Hell, Carl, und O. Mühlhäuser; Ameisensäure und Brom 174. Essigsäure und Brom 175. Essigäther u. Brom 176.
Helm, Otto; Bernstein. Gedanit. Asphalt. Retinalithe 471.
Hemilian, W.; Diphenylenphenylmethan 397. Diphenylentolylmethan 398.
Hempel, W.; organ. Elementaranalyse 118. Gasofen 564.
Henninger, A.; Pepton 514.
Henry, L.; Diallyl 158. PCl^5 auf Allylaceton 159. Diallylen 159. Propargylderivate 162. Aetherbildung 173.
Hensgen, C.; Theorie von Deacon's Process 15. HCl und Metallsalze 15.
Henze, A.; Oxydation des Aluminiumamalgams 67.
Hepp; Derivate arom. Trinitroverbind. 280.
Herera; Früchte von Ivyote 482.
Hering, C. A.; Gewinnung von Antimon 44.
Hermann, R.; Atomvolumen 529.
Herter, Er.; KOH auf Glycerin 165.
Herth, R.; Pepton 514.
Herzig, Josef; isomere Cyanursäuren 257.

Digitized by Google

Hess, F. und J. Schwab; Stickstoffbest. im Nitroglycerin 165.
Hess, J. J.; Batterie 565.
Hesse, O.; Glycose 473. Phlorose 475. Phytosterin 486. Codeïnreaction 487. Alkaloïde d. Chinarinden 487. Chinaalkaloïde u. Sulfocyankalium 487. Chinin- u. Conchininprobe 489. Chinidin 489. Conchininsulfat 491. Cinchotenin 491. Crossopterin 491. Alkaloïde der Sabadillsamen 496. Ditaïn 498. Alkaloïde der Rinde von Alstonia Constricta 498. Pereirarinde 498. Alkaloïde der Loturrinde 499. Cynanchol 500. Amyrin, Echiteïn, Icacin 506. Euphorbon 506. Einfluss des Lösungsmittels auf d. opt. Drehungsvermögen 561.
— vgl. Jobst, J. und O. Hesse.
Hessert, Jul.; Phtalid 369.
Hill, H. B.; Pyroxanthin 220.
— vgl. Jackson, O. R. und H. B. Hill.
— vergl. Mabery, C. F. und H. B. Hill.
Hillebrand, W. F. u. R. Fittig; Chinasäurederivate 390.
Himly, C.; Kupferproben 90.
Hirsch, B.; Aräometer 565.
Hirsch, R.; Dichlorazophenol 309.
Hirschsohn, E.; Chemie des Gumiharns etc. 505.
Hittorf, W.; Electrolyse 562.
Hönig, M.; Derivate des Dimethylresorcins 312.
Hörmann; vergl. Claus, Ad. und Hörmann.
— vgl. Liebermann, C. u. Hörmann.
Hodgkinson, W. R.; Isobuttersäurebenzylester 180. Benzylisobuttersäurebenzylester 182.
— vergl. Conrad, M. und W. R. Hodgkinson.
Hoffmann, E.; saures Natriumsalicylat 352.
Hoffmann, O.; Allylaceton 188. Zink und Jodallyl auf Acetessigäther 211.
Hoffmann, Reinh.; Ultramarin 70.
Hofmann, A. W.; Methylaldehyd, Gewinn. 183. Thiamide 248. Pyrogallussäureäther 316. 317. Synthese d. Eupittons 424. Modificirte Dampfdichtebestimmung 554.
Hofmann, P. W.; Selbstentzündung 5.
Hofmeister, Fr.; Taurin u. $HgNO^3$ 240. Acetamide und $HgNO^3$ 245. Kreatin und Kreatinin und $HgNO^3$ 263. Harnstoff u. $HgNO^3$ 266. Milchzucker im Harn der Wöchnerinnen 476. Collagen 513. Eiweiss 514. Eiweiss aus Pepton 514.
Holdermann, E.; Eisenalbuminat 514.
Homan, F. W.; Quercit 167.
Hood, J. J.; Gesetze der chemischen Umsetzungen 517.
Hoogewerf, S. und W. A. van Dorp; Oxydation des Anilins 290. Oxydation des p-Toluidins 320. Azotoluole 322. 323.
Hoppe-Seyler, F.; Fäulnissfermente 197. 202. Blutfarbstoff 512. Bierhefe 516.
Horstmann, A.; Dampfdichte der Essigsäure 174. Dampfdichtebestimmung 527. Dampfdichte der Essigsäure 528. Relat. Verwandtsch. von O zu H und CO 535.
Houzeau, Aug.; Best. d. Schwefelsäure 24.
Hüfner, G.; Spectrophotometer 565.
Huggenberg, C.; Aethylacetsuccinsäureäther 215.
Hummel, Jul.; Diphensäurederivate 395.
Husemann, Th.; Ditamin 497.
Hurter, Fd.; Gloverthurm 35. Chlorkalk 62. Anemometer 565.

Jacob, Carl; Molecülverbindungen 533.
Jacobsen, O.; Isoxylol und SO^3HCl 281. Xylolsulfosäuren 326. 327. 328. Xylenole 328. Synthese des Cymols 332. Cymolsulfosäuren 333. Carvacrol 333. Nitromesitylensäure 343. Oxytoluylsäuren 357. Oxymesitylensäure 359. Oxycuminsäure 359.
Jackson, O. R. und H. B. Hill; Mucobromsäure 218.
— C. L. und J. Heming White; p-Chlorbenzaldehyd 335.
— vergl. Mabery, C. F. und C. L. Jackson.
Jaffé, M.; Uronitrotoluolsäure 267. Urochlorals. 267. Ornithursäure, Ornithin 509.
Jahn, Hans; Wasser von Thermopylae 10. Griechische Gerbmaterialien 481.
Jahns, E.; Borsalicylsäure-Salze 351.
Jannasch, P. und Chr. Rump; Vanillin in der Siam-Benzoë 338.
Japp, Fr.; vgl. Anschütz, R. u. Fr. Japp.
Jawein; Hexylen 154.
Jean, Ferd.; Gerbsäurebest. 368.
Jehn, Carl; Oxydation des Aluminiumamalgams 67.
Jennings, E. P.; Tellur, Sylvanit 28.
Jeremin; Ozon und Oxalsäurelösung 19.
Jobert; Darst. d. Curare 497.
Jobst, J.; gerbsaures Chinin 489.
— und O. Hesse; Piperonylsäure in der Cotorinde 361.
Jörgensen, S. M.; Purpureokobalt-

Digitized by Google

salze 99. Chloropurpureochromverbindungen 108.
Johanson, E.; Bestandtheile der Weiden 481.
Johnson, G. S.; Kaliumtrijodid 18. Wasserstoff von Kupfer occludirt 87.
Johnson, Otto; Arsennachweis 41.
Jolly; Calomel 91.
Jones, F.; Borwasserstoff 47. Permanganat u. Reductionsmittel 106.
Jones, G.; volum. Best. von Zucker 474.
Jones, G. Chapman; Sdp.-Best. kleiner Mengen Substanz 548.
Jonge, D. de; Cetylalkohol 142.
Jordan, J. B.; Barometer 565.
Jordan, P.; gegossenes Rohmangan 104.
Jüptner, v.; Analyse von Gold- u. Silberlegirungen 109.
Jungfleisch, E.; vgl. Boisbaudran, Lecoq de und E. Jungfleisch.

Iles, M. W. und Ira Remsen; Oxydation der Xylolsulfosäuren 327. Phenoldicarbonsäure 360.
— vergl. Fahlberg, C. und M. W. Iles.
Isambert, Dissociation des Chlorhydrats 15. Chlorschwefel 22. Dissociation des $BaCO^3$ 62. Ammoniakverbind. der Chlormetalle, thermoch. 547.

Kachler, J.; Borneocampher 386.
Kämmerer, H. und E. Benzinger; Phenole u. Jod 278.
Kamensky, J.; Halogene auf Guanidinsalze 260.
Kaltenbach, P.; Milchzucker im Harn der Wöchnerinnen 476.
Kasanzeff; Goldamalgam 110.
Kasalovsky, J.; Rauchgase 566.
Kaschirsky; Synthese neuer Alkohole 140.
Kathreiner, Fr.; Gerbsäurebest. 368.
Katzujama; Camellin 479.
Kaufmann, C.; Leucin aus Blut 238. Blut, Zers. d. Bac. subst. 514.
Keith, N. S.; Raffiniren u. Entsilbern des Werkblei's 94.
Kelbe, W.; Naphtylphosphorchlorür u. Derivate 235. Naphtylarsenverbind. 237. Colophonium u. Schwefel 383.
Keller, F.; Glasur antiker Töpferwaaren 48.
Kelly, Oneill, F.; Chlorkohlensäureäther auf Alkohole 160.
Kendrick, John, C. Mc.; physiol. Wirk. der Pyridinbasen 226. Physiol. Wirk. der Chinolinbasen 491.
Kennedy; Natriumsalicylat 352.
Kern, S.; Davyum 112. Zersetzung von Molybdänlösung 116.
Kessel, Fr.; Kupferhyposulfit-Doppelsalze 89. Gebromte Essigäther 176. Bromacetamide 245. Wachs von Ficus gummiflua 485.
Keussler, F.; Chrysophansäure in Sennesblättern 469. Frangulinsäure u. Emodin 470.
Kielmeyer, A.; Holzsubstanz 505.
Kingzett, C. F.; Gerbsäurebest. 368. 481.
Kinnikutt, L.; vrgl. Anschütz, R. und L. Kinnikutt.
Kissling, R.; Camphoronsäure 388.
Klaus, A.; vergl. Strohmer, F. und A. Klaus.
Klein; mehrsäurige Alkohole u. Borsäure 162.
Klein, D.; Bormannitverb. 168.
Klein, F.; vergl. Pinner, A. und F. Klein.
Klein, O.; vergl. Staedel, W. und O. Klein.
Kleinert; Bürette 564.
Kleinschmidt, Fr.; vrgl. Staedel, W. und Fr. Kleinschmidt.
Klinger, H.; Acetthialdehyd 184.
— vergl. Bernthsen, A. und H. Klinger.
Klocke, F. W.; Aetzfiguren der Alaune 537. Krystalle in gesättigter Lösung 538.
Knapp und Ebel; Ultramarinbild. 72.
Knoll, A.; vergl. Otto, R. und A. Knoll.
Knop, W.; Molecularvolumina 531.
Kobell, Fr. v.; Constitution der Salze 3. Lithium u. Thallium, Vorkommen 60. Stauroskopisches Verhalten von Ferrocyankalium u. Eisenvitriol 103.
Koch, A.; Pseudobrookit 116.
Köhler, H.; Aethylsulfate u. HCl 16. H^2S u. CO^2 21. Aethylsulfate 137. Bild. v. Aethylamin 222.
König, G. A.; Leidyit 52.
König, M.; Best. d. NH^3 30.
Königs, W.; salpetrige Säure auf Benzolsulfinsäure 228. Benzolsulfinsäure 301.
Körner, H.; p-Dipropylbenzol 334.
Köttstorfer, J.; Jod im adriatischen Meere 17.
Kokscharow, N. v.; Waluwit 52.
Kohlrausch, F.; electr. Leitungsvermögen einiger Flüssigkeiten 6. Spec. Gew. der Schwefelsäure 23.
Kohn, S.; Spaltung d. Eiweisskörper 513.
Kohn, W.; secundäre Alkohole 141.
Kolbe, H.; phys. Wirkung d. Salicylsäure 350.

Digitized by Google

Koninck, L. L. de; Chlorapparat 566.
Kopp, H.; Naumann's Moleculargewichtsbestimmung 527.
Koppeschaar, W. F.; volumetr. Best. des Phenols 303.
Kossel, A.; chemische Wirkungen der Diffusion 539.
Krackau; Polymere des Styrols 379.
Krämer, G. und Grotzki; Säuren des Holzgeistes 171.
Krafft, F.; Undecylensäure 182. Undecolsäure 192. Azelaïnsäure 200.
Krauch, C.; Fermente 515.
Kraut, K.; Cymol aus Cuminalkohol 331. Cymolsulfosäure 332.
Kressner, G.; Methylacetsuccinsäureäther 215.
Kretschy, M.; Trisulfoxybenzoësäure 354.
— vergl. Schneider, F. C. und M. Kretschy.
Kriloff; vgl. Flavitzky und Kriloff.
Krüger, Fr.; Fluoresceïn als Indicator 2.
Kuhara, M.; Farbstoff von Lithospermum Erythrorhizon 504.
Kundt, A.; Absorptionsspectren 561.
Kurbatow, A.; vrgl. Beilstein, F. und A. Kurbatow.

Lacerda; Schlangengift 516.
Ladenburg, A.; Aldehydine 242. 285. Erkennung von o-Diaminen 322. Naphtalindiamine 455. Absoluter Sdp. 549.
Laiblin, R.; Nicotin u. Nicotinsäure 499.
Lamy, A.; Braunsteinregenerator 105.
Landauer, J.; Absorptionsspectra 561.
Landgrebe, O.; Cyanguanidine 261. Derivate der Parabansäure 271.
Landolph, Fr.; Campher u. Fluorbor; Campher und Fluorboräthylen 388. Neue Borfluorwasserstoffsäure 47. Aethylen u. Fluorbor 148. Anetol u. Fluorbor 305. Benzaldehyd u. Fluorbor 335.
Landrin, Ed.; Brennen des Gypses 63. Ammoniumcitrat-Doppelsalze 207.
Landshoff, L.; Dinaphtylamin 453. Methylirte Naphtylamine 454.
Lang, A.; Löslichkeit des Kalks in Wasser 62.
Lange, W.; Siliciumverbind. in den Pflanzen 48.
Larsen, Gerh.; Trennung von Cu und Zn 87.
Laskowsky, N.; vrgl. Sabanin, A. und N. Laskowski.
Latschinoff, P.; Oxydation des Cholesterins 508.
Laubenheimer, Aug.; Const. der No^2-gruppe 33. Const. der aromat. Nitroverbind. 279. Derivate des o-Dinitrobenzols 292. Nitrobromphenole 305.
Laufer, E.; Bestimmung des Quarzes 49. Quarz u. Phosphorsalz 49.
Laugier, E.; Analyse der Rohrzucker 476.
Lauterbach; Nitroäthan 130.
Lauth; Blauviolett aus p-Phenylendiamin 448.
Lea, C.; Chlorsilber, Bromsilber und Ammoniumsilberjodid im Licht 92.
Lechartier und Bellammy; Zink u. Kupfer im Thierkörper 83.
Lecher, E.; spec. Wärme von wässrigem Methylalkohol 541. Wärme aus CO^2 u. NH^3 556.
Leclanché; verbesserte Braunsteinelemente 562.
Ledderbose; G.; Chitin 509.
Leeds, A. R.; Wasseranalyse 7. Ozonbest. in Luft 20. Colorimeter 565.
Lefort, J.; Wolframate 117.
Lehmann, A.; Ultramarinformeln 67.
Leo, H.; Thiamide 248.
Lepel, Fr. v.; Aenderung der Absorptionsspectren 560.
Lermontoff, J.; polym. Butylene 155.
Lescoeur, H.; Bromäthyl u. Chlor 129.
— und Morelli; Inuline 478.
Letny, A.; Petroleumrückstände 276.
Letts, E. A.; Thetine 170.
— vergl. Brown, Crum und E. A. Letts.
Lettsom, Rhabdophane 80.
Leube, W.; Eiweiss im Harn d. gesunden Menschen 514.
Levy, Albert; Ozonreaction 20.
Levy, A. M.; vgl. Fouqué, A. und A. M. Levy.
Levy, M.; Gesetz d. Ausdehnung 540. spec. Wärme u. charakterist. Function 541.
Lewin, Ludwig, Natriumsulfantimoniat im Thierkörper 45.
Lewis, W. J.; Krystallf. des Bariumnitrats 62. Krystallf. von Quercit, Inosit 120. 166.
Liebermann, C.; Spectren d. Farbstoffe der Vogeleierschalen 4. Rosanilin u. Dioxybenzophenon 414. 434. Pittakall 423. Formel des Anthracenhydrürhydrochinons 463. Chrysazin 467. Färbung d. Vogeleierschalen 512.
— und K. Boeck; Anthracensulfosäuren u. Oxyanthracene 463. Anthrarufin 467.
— und A. Dittler; Pentachlor- und Pentabromderivate des Resorcins 314. Pentabromorcin 325.
— und Hörmann; Isodulcit u. Rhamnodulcit 473. Glycosid der Gelbbeeren 482.

Digitized by Google

Liebermann, C. und P. Seidler; Methylanthracen 468. Chrysarobin 469. Chrysophansäure 469.
Liebreich, O.; Analyse alter Bronze 90.
Lietzenmayer, O.; Wasserstoff u. Kupferspähne 86. 119.
Limpach, L.; Oxydation d. Stearolsäure 192.
— vergl. Conrad, Max und L. Limpach.
— vergl. Wislicenus, J. und L. Limpach.
Limpricht, H.; Bestimmung der NO^2-gruppe in Nitroverbind. 280. Benzolsulfosäuren 297. 298. 299. 300. Azo- u. Hydrazotoluolsulfosäuren 323.
Lindbom, C. G.; Golddoppelcyanüre 110.
Lindner, Adolf; Zinkerze 84.
Lindo, D.; Reaction auf Salpeters. mit Carbolsäure 303. Reaction auf Traubenzucker 474. Reactionen auf Morphin u. Codeïn 487. Reaction auf Brucin 492.
Lindström, G.; Jacobsit 107.
Link, A. und R. Möckel; Empfindlichkeit der Blausaurereactionen 252.
Linnemann, Ed.; Bild. von Propylaldehyd 185.
Linossier; vergl. Chapuis und Linossier.
Linthicum; Monobromcampher 388.
Lippmann, E. O. v.; Tricarballylsäure 206.
— und W. Strecker; Nitrocuminol 335.
— und Vortmann; Anilin u. $CoCl^2$ 290.
Lissenko, R.; Kerosin 123.
List, Karl; gemischte Magnetoxyde 101.
Livache, Ach.; Petroleumseifen 125.
Liveing, G. D. und J. Dewar; Umkehrung der Metallspectren 560.
Livon, Ch.; phys. Wirk. d. Salicylsäure 350.
Lockyer, J. N.; Zusammengesetztheit der Elemente 517. Sonnenspectrum 560. C in der Corona 560.
Lodge, O. J.; Structurformeln 517.
Loew, Oscar; Kupferoxyd-Ammoniak 89.
— vergl. Naegeli, C. und O. Loew.
Lommel, Fr.; Fluorescenz u. Absorption 562.
Long, J. H.; C u. H^2O 53. Chloroform u. alkoh. KOH 128. H^2O und Holzkohle 535.
Losanitsch; S. M.; Meteor von Sokol-Banja 103. Phenylsenföl 257. Tetranitrocarbanilid 268.
Louguinine, W.; Substitutionsprod. d. Essigsäure u. Phenolderivate, thermochem. 547.
Lowe, A. W.; vergl. Semer, A. und A. W. Lowe.
Loydl, F.; Aepfelsäure aus Fumarsäure 203.
Lubawin; Chinolin aus Cinchonin 490.
Luca, S. de; Lithium in der Solfatare von Puzzuoli 60.
Luck, E.; Phenolphtaleïn als Indicator 2.
Ludwig, E.; Nachweis des Quecksilbers in thierischen Subst. 90. Apparat zum Auffangen der Quellengase 565.
Luff, A. P.; Aconitumalkaloïde 493. Veratrumalkaloïde 495.
— vergl. Wright, C. R. A. und P. Luff.
Lunge, G.; Azofarbstoffe als Indicatoren 1. Schwefellauge u. Salzsäure 21. Siedepunkte der Schwefelsäuren 23. Best. von Stickstoffsäuren 34. Gloverthurm 35. Salpetrigsäuregas 35.
Lupton, N. T.; Verbrennung des O im NH^3 30.
Lwow; Vinylbromid 155.

Mabery, C. J. und H. B. Hill; Dimethylharnsäure 273.
— und C. L. Jackson; Jodbenzylbromide 319.
Macagno, H.; Best. des Traubenzuckers u. Kaliumtartrats in Rebenblättern 206.
Mackenzie, J. J. und E. L. Nichols; Absorption von Gasen, Volumänderung 547.
Mactear, J.; Kohlenstoff u. Sulfate 53.
Märker; Traubenzuckerbest. 474.
Magnien, L.; vergl. Pierre, C. Saint- und L. Magnien.
Main, P. T.; Formeln der Harnsäurederivate 271.
Maillot, E.; Sebanilid 247.
Maisch, J. M.; dialysirte Eisenoxydlösung 102.
Mallard, E.; Bravaisit 52.
Mallet, J. W.; Guanajuatit 46. Flüchtigkeit der alkal. Erden 61. Stickstoffmagnesium 64. Arsenigsaures Silber 93. Meteoreisen 103. Sipylit 116.
Mallmann, Fr.; vrgl. Claus, Ad. und Fr. Mallmann.
Maly, R.; Blutserum u. Säurebild. im Organs. 515.
Marchand, E.; Milchanalyse 515.
Margottet, J.; Selenmetalle 28. Tellurmetalle 29.
Marignac; Ceritmetalle 75. Terbiumverbind. 77. Ytterbium 77.
Martin, G.; Samen von Ligustrum Ibota 480. Solanin u. Berberin 500. Zimmtrinde aus Japan 506.

Digitized by Google

Marty; Pseudochinin 489.
Maquenne; vrgl. Millot, A. und Maquenne.
Mascart; Refraction einiger verdünnten Gase 560. Einfluss der Electricität auf die Verdampfung 563.
Mascazzini. A.; vergl. Parodi, G. und A. Mascazzini.
Meschke, O.; blaue Molybdänlösung 116.
Maskelyne, S. N.; vergl. Flight, W. und S. N. Maskelyne.
Massieu; Gesetz d. Ausdehnung 540.
Matsmoto, K. N.; Dibromdimethylbrenzcatechin 311. Protocatechusäureäther 362. Methyleugenol Sdp. 380.
— vergl. Tiemann, Fr. und K. N. Matsmoto.
Mattheys, F.; Bleisulfat und Kochsalzlösung 95.
Matzurke, G.; Eisen-Mangantrennung 105.
Mauménè, E. J.; alkohol. Kali 192.
Mazzara, G.; Benzylcymol 396. Reagenz auf Traubenzucker 474.
— vergl. Paternó, E. und G. Mazzara.
May, O.; vergl. Claus, Ad. und O. May.
Mayençon; flüchtige Produkte in Kohlengruben 53.
Mayer, A.; Nachweis des Quecksilbers im Harn 91.
Meldola, R.; Dibromacetnaphtalin 455.
Melikoff; vgl. Werigo und Melikoff.
Menke, A. E.; Salze d. Stickoxyds 31.
Menschutkin, N.; Aetherification 173. Aetherification d. Phenole 303. Aetherification 534.
Merill, N. F.; Methylbromid 127. Darstellung des Dimethylanilins 290.
Mering, v.; vgl. Musculus und v. Mering.
Mertens, K. H.; Pikramid 308.
Mertens, O.; Cyamide 258. 259. Acetylharnstoff 267.
Merz, V.; Knallgasgebläse 6. Schmelzung von Thonerde 67.
— und W. Weith; Bromirung d. Paraffine 126.
— vgl. Diehl, Th. und V. Merz.
Meunier, Stanisl.: Orthoklas 51. Künstl. Brochantit 90. Bleimineralien 95. Nickel-Eisen 97.
Meyer, A.; Absorptionsspectrum der Santoninlösungen 485, der Alkaloïdlösungen 486.
Meyer, E. v.; unvollständige Verbrennung 6. Knallplatine 111. Unvollkommene Verbrennung 535.
Meyer, Carl; vgl. Meyer, Victor und Carl Meyer.
Meyer, G.; Salze der Cyamido-Kohlensäure 258.
Meyer, Lothar; Atomgew. des Berylliums 65. Transpiration d. Dämpfe 520.
Meyer, R.; Mineralwasser von Graubündten 9. Wasserglas 50. Buttersaures Zink 179. Directe Hydroxylirung der Säuren 193. Oxypropylbenzoësäure 369.
Meyer, Victor; Furfurol in reinem Eisessig 220. Dampfdichtebestimmung 554.
— und Carl Meyer; Dampfdichtebestimmung 554.
— und J. Züblin; Nitrosoverb. der Fettreihe 174. Nitrosopropionsäure 178. Nitrosoaceton 186. Nitrosomethyl- und -äthylaceton 187. Nitrosoacetessigäther 212.
Michael, A. und A. Adair; Valenz des Schwefels 20. Aromat. Sulfone 282.
— und M. Norton; Darst. jodirter aromat. Amine 294. Dijod-p-toluidin 321.
— vgl. Gabriel, S. u. A. Michael.
Michaelis, A.; Phosphenylderivate 234. Phenylarsenverb. 235.
Miehle, Gust.; Tricarballylsäure 206.
Miller, W. v.; Tropaeolin als Indicator 1. Dimethylacrylsäure 190. Opt. Verh. des Styrols 379. Apparat zur CO^2-best. 566.
Millot, A. und Maquenne; Arsentitrirung 41.
Mills, E. J.; Wasseranalyse 7.
— und D. Wilson; K^2CO^3 u. WO^3, TiO^2, SiO^2 117.
Miquel, P.; Alkoholferment in der Luft 515.
Mitchell; Laccmus 504.
Mitscherlich, A.; Verbrennungspunkt 557.
Mittenzwey, O.; vgl. Schmitt, R. und O. Mittenzwey.
Mixter, W. G.; Amylidenaminsilbernitrat 241.
Möckel, R.; vgl. Link, A. und R. Möckel.
Möhlau, R.; vergl. Schmitt, R. und R. Möhlau.
Möller, H.; vgl. Drechsel, E. u. H. Möller.
Mohr, Fr.; Stoff zu Urmaassen und Urgewichten 536.
Moissan, H.; Eisenoxydul 101.
Moitessier u. R. Engel; Dampfdichte des Chlorals 183. Dissociation des Chloralhydrats 558.
Monier, M.; Kieselgallerte 48. Hydrophan 49.
Monnet, P.; methylirte o-Toluidine 321.

Digitized by Google

Montgolfier, J. de; Terebenthenchlorhydrat 386. Campher und Borneol 387.
Moore, Gideon, E.; Zinkoxyd-Manganoxyd 85. Hetaerolith 107.
Morawski, Th.; Citramalsäure 201.
— und **Stingl**; Best. des Mangans 104. Permanganat und Reductionsmittel 105.
Morelle; vgl. **Lescoeur** und **Morelle**.
Morgan; vergl. **Albright**, **Morgan** und **Woolworth**.
Morges, F.; Bild. der Chromate, thermoch. 547.
Morin, H.; glasige Sacharose 475.
Morley, F. H.; vgl. **Claisen**, L. und F. H. **Morley**.
Morse, H. N.; Amidophenol 308.
— und Ira **Remsen**; Brom-p-äthyltoluol 331.
Morton, H. u. W. E. **Geyer**; Watergas 126.
Moser, Jul.; vrgl. **Claus**, Ad. u. Jul. **Moser**.
Mourrut; vgl. **Bochefontaine** und **Mourrut**.
Mratschkowsky; Serum d. Grasfresser 514.
Mühlhäuser, O.; vgl. **Hell**, Carl und O. **Mühlhäusser**.
Müller-Erzbach, W.; $CaCl^2$ und Wasser 62.
Müller, F. v. und L. **Rummel**; Alkaloïde in Alstonia const. u. Duboisin 497.
Müller, F. C. G.; Bessemerprocess 101.
Müller, Hugo; vgl. **Rue**, **Warrendela** und Hugo **Müller**.
Müller, O.; Nitrophtalsäuren 348.
Müller, Worm.; Traubenzucker und Kupferoxyd 474. Traubenzuckerbest. 474.
Muencke, R.; mehrflammige Gaslampen, Gebläselampen 564. Kalklichtlampen 564. Klemmen 564. Bürettenträger 564.
Müntz, A.; intracelluläre Gährung der Pflaumen 515.
— vergl. **Schlösing**, Th. und A. **Müntz**.
Muir, M. M. P.; volumetrische Bestimmung des Wismuths 45. Wismuthoxyde 46. Einfluss der Zeit u. Masse auf Reactionen 535.
— vgl. **Suguira**, S. u. M. M. P. **Muir**.
Mulder, M. E.; Cyanessigsäure 256. Harnstoffderivate 266. Barbitursäure 272.
— und G. J. W. **Bremer**; C^2H^4 und Cl^2O 148.
Munier, Jos.; vgl. **Hecht**, Otto und Jos. **Munier**.
Munk, J.; Sulfocyanate im Speichel 256.
Musculus, F. und D. **Gruber**; Stärke in Dextrin und Maltose 477.
— u. v. **Mering**; Amylum und Glycogen, Umwandl. durch Diastase 478.
Musso, G.; Sulfocyanate in d. Milch 256. Kuhmilch 515.
Mutschler, L.; Mineralbest. d. Meerrettigwurzel 506.

Naegeli, C. und O. **Loew**; Bierhefe 516.
Nagajosi Nagai; vgl. **Tiemann** Fr. und **Nagajosi Nagai**.
Naumann, A.; Moleculargewichtsbest. 527. Dampfdichte der Untersalpetersäure 554.
Neesen, Fr.; Quecksilberluftpumpe 564.
Nogri, A. und G. de; Wasser von Casteggio 10. Galmei von Oneta 82.
Nencki, M.; Milchsäuretrichloräthylidenäther 194. Glycocoll u. Guanidincarbonat 237. Melaminbild. und Salze 259. Guanolin 262. Glycocyamin 262. Carbaminsulfoessigsäure 264. Acetophenon im Thierkörper 510. Eiweiss u. schmelz. KOH 513. Fäulniss 513.
— und F. **Schaffer**; Trichloräthylidenimid 241. Sulfocyanammonium 256.
Nevolé, M. und **Tscherniak**; Butylendiamin 224. Aethylencyanid 255.
Newlands, A. R.; Systematik der Elemente 517.
Nichols, E. L.; vgl. **Mackenzie**, J. J. und E. L. **Nichols**.
Niederist, G.; Haloïdalkyle und Wasser 125.
Nietsch; quant. Best. d Phenols 303.
Nietzki, R.; Hydrochinonderivate 315. Darst. des Chinons 316. Toluchinonderivate 325. Anilinschwarz 451.
Nikolsky, W.; Allyldimethylcarbinol 159.
Nilson, L. F.; Trennung von As u. Sb 41. Platojodnitrite 111.
— und O. **Petterson**; spec. Wärme und Atomgewicht des Berylliums 65.
Nölting, E.; methylirte o-Toluidine 321.
— und **Boas Boasson**; Rosanilin und Tetramethylrosanilin bei der trockenen Destillation 448. Methylirte p-Toluidine 448.
Nordenskiöld, A. E.; Atopit 45. Calciummineralien 64. Cleveït 79. Ekdemit und Hydrocerussit 95. Hyalotekit 95. Ganomalith 107.
Norton, L. M. und J. F. **Elliot**; Dinitrophenylendiamin 297.

Digitized by Google

Norton, T. H. und J. Tscherniak; Aethylglycolat 193. Glycolid 197. Glycoläthylamin 222. Glycolphenylamin 222. Acetamidderivate 245. Aethylglycolamid 246. Amide in Nitrile 254. 255.
— vgl. Michael A. u. M. Norton.

Obach, Eugen; S und Hg 20.
Obulin und Schlagdenhauffen; Cusparin 497.
Odermatt, W.; Phenolbild. bei Fäulniss 510.
Oebleke, K.; CrO^2 und Kalkolivin 52.
Ogier, J.; jodige Säure 17. Bild. von Phosphor- und Arsenwasserstoff, thermoch. 547.
Oglialoro, A.; Phenylzimmtsäure 397. Teucrin 481.
Olszewski, C.; Arsennachweis 41.
Opificius, L.; Gewinnung der Platinmetalle 111.
Oppenheim, F.; org. Analyse 118.
Ost, H.; Löslichkeit der Salicylsäure, Benzoësäure u. p-Oxybenzoësäure 350.
Ostwald, W.; volum-chemische und optisch-chemische Studien 533.
Otto, R. und A. Knoll; Sulfobenzidsulfosäure 301.
— vgl. Beckurts, B. und R. Otto.
— vgl. Pauly, C. und R. Otto.

Pabst; vgl. Girard und Pabst.
Pagliani, Stef.; Alkohole 131.
Paijkull, S. R.; Eukrasit 95. Eukrasit 116.
Palmer, A. W.; vgl. Richards, E. S. und A. W. Palmer.
Panebianco, Rugg.; Krystallbeschreibungen von Santonsäurebenzylester u. Tribenzylaninderiv. 121. 485. Dimorphismus d. Acet-p-toluidins 321.
Papasogli, G.; Kobaltreaction 99.
Parodi, G. und A. Mascazzini; Best. des Zinks 83.
Parsons, H. B. und Th. J. Wrampelmeier; Berberinphosphat 496.
Pasteur, Anaerobiose 515. Gährungstheorie 515.
Paternò, E.; $COCl^2$ 54. Gechlorte Aether 136. Constitution des Cymols und der Cuminsäurederivate. Propylbenzoësäure 344. Usninsäure 485.
— und F. Canzoneri; Derivate des Thymols und Cymophenols 333.
— und G. Mazzara; Oxycuminsäure 359. Benzylkresol 396.
— u. Oglialoro; Dichloräther 135.
— und P. Spica; Cymol aus Cuminöl 331.
Patrouillard; Darst. von HgJ 91.
Patterson; vgl. Wright, C. R. A. und Patterson.
Paul, B. H.; Gerbsäurebest. 368. 481. Prüfung des Chinins auf andere Chinabasen 489.
Pauly, C. u. R. Otto; Aethylsulfinsäure 137. Disulfoxyde des Benzols und Toluols 283.
Pawlow; Tetramethyläthylen 154. Hexylenglycol 164.
Pedler, A.; Cobragift 516.
Peligot, E.; antikes Glas 51.
Pellet, H.; Kupferlösung zur Traubenzuckerbestimmung 474. Einwirkung verschiedener Substanzen auf krystallisirbaren Zucker 475.
Perger, H. v.; Derivate des Anthrachinons 463.
Perkin, W. H.; Luft unter hohem Druck 29. Vinylanisole 329. 379. Amidoalizarin 467.
Perotti, P.; Verbrennung explosiver Gasgemische 556.
Perret, E.; Gerbsäurebest. 368.
Perry, John; vergl. Ayrton, E. und John Perry.
Persoz, J.; Kaliumnitrit 57. Phenylglyceramin 225.
Petit, A.; Duboisin 498. Pilocarpinnitrat 499.
Petrieff; Silberdibromacetat 177. Tartronsäure 202. Dioxymalonsäure 204. Mesoxalsäuremonamid 244. Cyankalium und Dibromessigsäure 254.
Petterson, O.; vgl. Nilson, L. F. und O. Petterson.
Pfeiffer, Emil; Salpetersäurebestimmung 37.
Pflüger, E.; org. Analyse 118.
Phillips, A.; spec. Wärme u. charakteristische Function 541.
Philipp, Jul.; Ultramarin 69.
Phipson, T. L.; Melilotol 359. Erdbeerwurzeln 500. Wärmeentwicklung aus Chlorkalk und H^2S 555.
Piccard, J.; Cantharsäure u. Cantharen 508.
Piccard, P.; Albuminoïde der Milz 514. Harnstoffbildung im Thierkörper 266.
Pichard, P.; Mineralwasser 10. Magnesiumcarbonat 64.
Pickering, S.; Schmp. d. NH^4NO^3 60. Kupfer und Schwefelsäure 87.
Pictet, Raoul; Condensation des Wasserstoffs 5. Spec. Gew. des flüssigen Sauerstoffs 18. Verflüssigung von Gasen, Gasverdichtung 18.
Pierre, C. Saint- und L. Magnien; Reifen der Trauben 507.
Pinner, A. und F. Klein; Amidine 230. 231. Trichlorbutylidenimid 241. Dichloracrylsäureamid 246. Monochlorcrotonamid 246. Monochlorangelactinsäureamid 246. Trichloroxyvaleriansäureamid 246. Trichlor-

Digitized by Google

oxyvaleriansäure und NH^3 247. Diäthylglyoxylsäureamid 247. Imidoäther 249. 251. Imidothioäther 251. Alkohol und HCl auf C^2N^2 250. Alkohol und HCl auf HCN 252. Butylchloralcyanhydrat 256. Chlorcrotonylharnstoff 268.
Piper; Ammoniakgehalt d. Wismuthsubnitrat 46.
Pisani, F.; Hypersthen 51. Antophyllit, Snarumit, Spodumen, Tephroït 52. Lettsomit 90. Spec. Gew. 565.
Planta-Reichenau, A. v.; Graubündtner Heilquellen 9.
Plauchud; Entstehung der natürlichen Schwefelwässer 8.
Plettner; spec. Gew. 565.
Plicque, J. F.; Selen und Ultramarin 73.
Plimpton, R. T.; Darst. d. Glycolsäure 193.
Poehl, A.; Alkaloïde der Calabarbohne 496.
Pohl, J. J.; Türkis 73.
Poincaré, L.; toxische Wirkungen des CS^2 54. Methylalkohol im Organismus 133.
Polacci, E.; Reagens auf Traubenzucker 474.
Ponomareff, J.; Constitution des Allantoïns 272. Allantoïnsäure 272. Allantoxansäure 272.
Ponzi, G.; Alaunwerke von Tolfa 74.
Potilitzin; vgl. Wocikoff und Potilitzin.
Precht, H.; Amid des Acetessigäthers 244.
Prescott, A. B.; Chinin 489.
Preusse, A. J.; Best. des Phosphors im Eisen 38.
Preusse, C.; Brenzcatechin in Pflanzen 311. Kresole im Pferdeharn 324.
— vgl. Tiemann, F. u. C. Preusse.
Přibram, R.; Buttersäure in der Leber 179.
— und Al. Handl; Zähigkeit der Flüssigkeiten 525.
Priwoznik, E. und L. Schneider; Uranoxydnatron und Uranprotoxyd 108.
Prud'homme; Reduction d. Indigoblau's 166. 377.
Prunier, L.; Krystallbeschreibung des Quercits 120. Quercit 166. 167. 472.
— und R. David; Petrocen u. Thallen 123.
Purgatti, Enr.; Nachweis des Kupfers 87.
Puluj, J.; Reibung der Dämpfe 517.

Quatrefages, de; Chlorophyll im Thierreich 513.

Rabuteau; Vorlauf des Kartoffelsprits 131.
Radloff, J.; Pseudocumolsulfosäure 330.
Radziszevski, Br.; Wasser von Iwonicz 10. Cs und Rb in Wasser von Szczawnica 58. Entstehung der Mineralöle 124.
Rammelsberg, C.; Pollucit 58. Lithiumbestimmung 60. Petalit 60.
Ramsay, W.; Oxydat des Lutidins 226. Furfurin 227.
— und J. J. Dobbie; Oxydation des Chinins 488.
Raoult, F. M.; Dampftensionen und Gefrierpunkte v. Lösungen 551. Gasbürette 564.
Rath, G. vom; Pandermit 64.
Rathke, B.; Biguanid 262. Phenylsulfocarbamate 265. Thiodicyandiamidin 270.
Rauff, H.; Mineralien 52.
Reboul; Aethylenchlorobromid 130. Isomerie in der Propylenreihe 150. Diallylessigsäure 181. Norm. Pyroweinsäure 199.
Rechenberg, v.; Halogene auf Guanidinsalze 260.
Recknagel, spec. Gew. 565.
Regnauld, J.; Gallium 82.
Reichardt, E.; borhaltiges Mineral 48. Uranpecherz v. Joachimsthal 109.
Reimer, C. L.; Oxymethylsalicylsäure und Isomere 371. Phenoldicarbonsäuren 371.
Reinhard, G.; Glycolschwefelsäurechlorid 164. Gechlorte Resorcine 313.
Remsen, Ira; Formeln der Xylolsulfamide 327. Chlorcymole 332. Isomere der Protocatechusäure 367. Vorlesungsversuch 566.
— vgl. Iles, M. W. u. Ira Remsen.
— vgl. Morse, H. N. u. Ira Remsen.
Rennard, E.; Nachweis von Blei in Zinn 94.
Retzlaff, A.; Bauxite 74.
Reuter, Aug.; Pseudocumolsulfosäure 330. Pseudocumol 330. Const. des Durols 334.
Reverdin, F.; methylirte o-Toluidine 321.
Reynolds, Emerson; spec. Wärme d. Berylliums 65. Harnstoffbest. 266. Messapparat 565. Harnstoffbest. 566.
Richards, Ellen, Swallow u. A. W. Palmer; gerbsaures Antimon 368; vergl. Cheney, Margaret, S. u. Ellen Swallow Richards.
Riche, Alfr.; Bestimmung des Mangans 104. Vgl. Carnot, A. und A. Riche.
Richet, Ch.; Magensäure; Milchsäuregährung 515.

Digitized by Google

Rickmann, Rud.; Ultramarin 68.
Ridaux; vgl. Guyot u. Ridaux.
Riley, E.; Best. d. Phosphors im Eisen 38. Best. des Mangans 104.
Risler, J.; Manganite 105.
Ritter, A.; Temperaturflächen 552.
Ritthausen, H. und H. Settegast; Stickstoffbest. in Proteïnstoffen 118. Eiweisstoffe, Formeln 507.
Roberts, Wichandler; Kupferlegirungen 90. 547.
Rodewald, H. und B. Tollens; Reduct. d. Kupferlösung durch Milchzucker 476.
Röhre, R.; Reduction des Brucins 492.
Römer, H.; vgl. Schunk, E. und H. Römer.
Rössler, C.; Nachweisung des Berylliums 66.
Rössler, W.; vergl. Gerichten, E. v. und W. Rössler.
Rogers; Dichlorsalicylsäure 352.
Rohn, Wilh.; Isobutylacetessigäther 214.
Romeny, J.; Methyl- und Methylenamine 225.
Roscoe, H. E.; Dampfdichte d. Chlorblei's und Chlorthalliums 94. Metallisches Niob 116. Niobchlorid 116.
— und T. E. Thorpe; Absorptionsspectren des Br u. JCl 561.
Rosenstiehl, A.; Reinigen d. Anilins 290. Anthraflavon und Anthraxanthinsäure 467. Garancinfarbstoffe 467.
Rosetti, Fr.; Flammentemperaturen 556.
Rother; persisches Insektenpulver 481.
Roussille, A.; Reifen d. Oliven 507.
Rouville, P. de; Epsomitkrystalle 64.
Rudneff, W.; Di- u. Trimethyläthylcarbinolamin 222. 223. Entstehung der Senföle 256. Butylharnstoffe 267.
Rudolph, Ch.; Mono- und Dijodanilin 294.
Rue, Warren de la und Hugo Müller; elektrische Entladung in verd. Gasen 563.
Rühlmann, R.; Molecularquerschnitte 531. Affinitätsunterschiede der Halogene 541.
Rummel, L.; vergl. Müller, F. v. und L. Rummel.
Rump; Chr.; vergl. Jannasch, P. und Chr. Rump.
Ruolz, H. de und A. de Fontenay; Phosphorbronze 85.
Russel, H. C.; verbesserte Chromsäurebatterie 562.

Sabanin, A. und N. Laskowsky; Ammoniumcitrat 207.
Sabine, Robert; electr. Verh. mit kryst. Se 563.
Sachs, Th.; Curare 497.
Sachsse, R.; Chlorophyll 503.
Sachtleben, R.; Triisobutylamin 225.
— vgl. Schmidt, E. und R. Sachtleben.
Sadebeck, A.; Krystallform der Salicylsäure 350.
Salet, G.; Dampfdichte des Ammoniumsulfids 61.
Salkowsky, E.; Analyse alter Bronze 90. Allantoïn im Hundeharn 272.
— und H.; α-Toluylsäurebild. 340.
Salomon, G.; Milchsäure im menschlichen Leichenblut 194. Xanthin, Hypoxanthin 273.
Salter, Th. W.; Thalliumfarben 96.
Salzer, Th.; Unterphosphorsäure 39. Chlorkalk u. Salmiak 62.
Salzmann, M. und H. Wichelhaus; Benzolbild. aus Braunkohlentheer 276.
Sandberger, F.; Zinn in Silicaten 110.
Sauer. A.; vergl. Ador, E. und A. Sauer.
Sauer, E.; vergl. Staedel, W. und E. Sauer.
Saytzeff, A. und Schirokoff; Diäthylallylcarbinol 162. Capronsäure 181. Cyankalium u. Diäthylcarbinoljodid 252.
— und P.; Diallylpropylcarbinol 162. Allyldimethylcarbinol 159.
Schaffer, F.; Ausscheidung d. Phenols aus d. Thierkörper 510.
— vgl. Nencki, M. u. Fr. Schaffer.
Scharlée, A.; Ditaïn 497.
Scheid; vergl. Claus, Ad. und Scheid.
Scheurer-Kestner; Platin und rauchende Schwefelsäure 111. Best. des Calciumtartrats im Weinstein 204. Guignetgrün 108.
Schiff, H.; Conservirung von Trinkwasser 7. Acroleïnammoniak 240. Aldehyde u. Amine, Amide 242. Senfölderivate 257. Aldehyd auf Guanidin 261. Harnstoff u. Benzidin 267. Allophansäureäther 268. Biuret 268. Ureïde 270. Aldehydine 285. Tannin 368.
Schiff, R.; Furfurin 227. Chloralammoniak u. Anilin 240. Butylchloralammoniak 240. Trichlorbutylidenimid 241. m-Nitrozimmtsäure 381. Oxydation des Strychnins 492.
— und G. Tassinari; Pyroschleimsäurederivate 217.
Schirokoff; vergl. Saytzeff, A. und Schirokoff.

Digitized by Google

Schlagdenhauffen; vrgl. Obulin u. Schlagdenhaufen.
Schlagintweit-Sakünlinski, H. v.; Vorkommen der Borverb. in Tibet 48.
Schlickum; Darst. v. HBr 17. H^2S 21.
Schöne, Em.; H^2O^2 11.
Schlösing, Th. und A. Müntz; Nitrification 37. Nitratbildung 516.
Schmiedeberg, A.; vgl. Bunge, G. und A. Schmiedeberg.
Schmidt, A.; Coagulation des Eiweiss 514.
Schmidt, E. B.; Schwefelhaloïde auf Benzol etc. 278.
Schmidt, E.; Mercurialin, Methylamin 221. Di- u. Trimethylamin 222. Amylamin 223. Isobutylcarbylamin 256.
— und J. Berendes; Säuren des Crotonöls 172. Tiglinsäure 189.
— und R. Sachtleben; Isobutylameisensäure 180. Oxyisobutylameisensäure 196. Bildung tert. Amine 224. Amidoisobutylameisensäure 238. Amidderivate der Isobutylameisensäure 246.
Schmidt, H. und G. Schultz; Diamidodiphenyl 390. Diphenylbenzol 393.
Schmitt, R.; Aethylhypochlorit 180. Chlorkalk auf arom. Amine 281. Azobenzol aus Anilin 290. 447.
— und O. Mittentzwey; Aethylmercaptan auf Diazosalicylsäure und p-Diazophenol 309.
— und R. Möhlau; Azophenetole 304.
Schmitz, A.; Diphenylenketon und Phenylbenzoësäure 395.
— vgl. Fittig, R. und A. Schmitz.
Schmitz, H. J.; Mesitylensäure 342.
Schneider, F. C. und M. Kretschy; Wasser von Baden bei Wien 10.
Schneider, L.; vrgl. Priwoznik, E. und L. Schneider.
Schneider, R.; Atomgewicht des Antimons 45.
Schorer, Th.; Wasserluftpumpe 564.
Schorlemmer, C.; vergl. Dale, R. S. und C. Schorlemmer.
Schotten, C.; p-Homosaligenin 334. Homooxybenzaldehyde 338. Homologe des Cumarins u. der Cumarsäure 381.
Schottky, A.; Kupferkiese 90.
Schrage, F.; Chinaalkaloïde und Sulfocyankalium 487.
Schraube, C.; vergl. Baeyer, A. und C. Schraube.
Schrauf, A.; Tellurerze 29. Stützit 94.
Schreder, Jos.; Fluoresceïncarbonsäure 445.
Schreder, J.; vrgl. Barth, L. und J. Schreder.
Schreiner, L.; Siedep. von Estern und Aetherestern 550.
Schreiner, Ph.; neue Base im Thierkörper 226. Charcot'sche Krystalle 509.
Schröckinger, v.; Dietrichit 73.
Schröder, H.; Sterengesetz 531.
Schützenberger, P.; Knallgas 6. Allotropes Kupfer 86. Allotropes Blei 94. Nachweis von Anthrachinon 464. Wolle u. Haare mit $Ba(OH)^2$ zersetzt 518. Verbrennlichkeitsgrenze der Gase 585. Verbrenn. d. Gase 556.
Schuler, J.; vergl. Bauer, A. und J. Schuler.
Schultz, G.; Dijoddiphensäure 395. Constitution des Phenanthrens 460. Benzerythren 471.
— vrgl. Schmidt, H. u. G. Schultz.
Schulze, Best. d. NH^3 31. Nachw. des Cholesterins 308.
Schulze, E.; Eiweisszersetzung in Keimpflanzen 507.
— und J. Barbieri; Leucin in Kürbisskeimlingen 238. Asparaginsäure. Vork. 239. Lupinin 480. Eiweissgehalt der Kartoffelknollen 507.
— und A. Ulrich; Glutaminsäure-Amid 239.
Schumann, W.; p-Xylidin 325.
Schunck, E. und H. Römer; Dioxyanthrachinone 465. Anthrarufin 466. Munjistin 467.
Schuster, A.; Spectrum des Sauerstoffs 560.
Schwab, J.; vergl. Hess, F. und J. Schwab.
Schwebel, P.; Glycocollderivate 237. Tolylharnstoff 268. Derivate des Hydantoïns 271.
Scribani, F. D.; Erkennung d. Salpeters 37. Best. d. Weinsäure im Weinstein 205.
Seidler, P.; Chlornaphtylamin 454.
— vergl. Liebermann, C. und P. Seidler.
Selmi, F.; Arsenspiegel 41. Ferrocyankalium 102. Prüfung auf $Hg(CN)^2$ 252. Reaction auf Strychnin 493. Cadaveralkaloïde 510. Nachw. des Blutfarbstoffs 512.
Semer, A. und A. W. Lowe; Reaction auf Glycerin 165.
Senhofer, C.; Phenoldisulfosäure u. Derivate 310.
Sestini, F.; Süssholzwurzel 480. Glycyrrhyzin 480. Eiweissstoffe in Futtergewächsen 507.
Setschenoff; Gewinnung des Hühnereiweisses 514. Blutserum 514.
Settegast, H.; Massenwirkungen 536. Quantitat. Spectralanalyse 561.

Digitized by Google

Settegast, H.; vergl. Ritthausen, H. und H. Settegast.
Seubert, C.; Atomgewicht des Iridiums 113. Doppelsalze des Iridiums 113.
Shadwell, J.; vergl. Claisen, L. und J. Shadwell.
O'Shea, L. T.; vergl. Carnelly; Th. und L. Th. O'Shea.
Shepard, C. U.; Pyrophosphorit 64. 65.
Sidot; Phosphorkupfer 90.
Sie, G. Dal; Piney-Talg 483.
Siebold, L.; alkalimetr. Methode 2.
Simonis, L.; Explosionen in Gruben 122.
Simpson, Maxwell; Calcium-Silberjodid 93. Bild. von Chlorobromiden d. Olefine 145; von Chlorojodiden 149. Chloracetylvaleral 185.
Sipöcz, L.; Miargyrit u. Kenngottit 93.
— und F. Becke; Skapolith 51.
Skraup, Zd. H.; Hydrocinchonine 489. Cinchoninderivate 490.
Smita; A.; Leonhardit 52.
Smith, E. F.; Chromeisenstein 108.
Smith, E. J.; Best. d. Cadmiums 85. Chlorsalicylsäuren 352.
Smith, F.; vergl. Frerichs, F. und F. Smith.
Smith, J. Lawr.; Ceritmetalle 74. Siliciumeisen 100. Gediegen Eisen aus Grönland 103. Meteorite 103. Daubrielith 103. Explosion in Gruben 122.
Smith, T. u. H.; neue Opiumalkaloïde 487.
Smith, Watson; $CaCO^3$ u. $(NH^4)^2C^2O^4$ 64.
Snyders, A. J. C.; Wasser u. Salzlösungen auf Zink 84.
Sohnke, L.; opt. Drehungsvermögen des Quarzes 562.
Sokoloff; Glycerinsäure 202.
Sommaruga, E.; Dampfd. d. Indigblaus; Ammoniakderivate des Isatins 376.
Sonstadt, E.; Trennung der Mineralien von Gangart 91.
Soret, J. L.; Absorption der ultravioletten Strahlen 561. Spectra der Gadoliniterden 561.
Sorokin, W.; Diallyl 159.
Source, Magnier de la; Mineralquellen von Vichy 8.
Soxhlet, F.; Traubenzuckerbest. 474.
Spence, R. und A. Esilmann; Bestimmung freier Mineralsäuren 3.
Spica, P.; Derivate des Propylbenzols 329.
— vrgl. Paternó, E. und P. Spica.
Spitzer, F. V.; Campherderivate 387.
Spring, W.; Nichtexistenz d. Pentathionsäure 23.
— und E. Durand; Oxyverbind. des Stickstoffs 32.
Squire Balmanno; neutrales Wismuthnitrat 46.
Stackmann, W.; vergl. Döbner, O. und W. Stackmann.
Staedel, W.; Benzophenon- u. Diphenylmethanderivate 427.
— und G. Damm; Bromnitro- und Bromamidoanisol 304.
— und J. Denzel; Chlorbromäthane 128. Chlorbromäthylen 147.
— und Fr. Gail; synthetische Traubensäure 205.
— und E. Hahn; C^2Cl^6 130.
— und O. Klein; $HgCl^2$ und aromat. Amine 291. 321.
— und Fr. Kleinschmidt; Isoindol 377.
— und E. Sauer; Dinitrobenzophenon, Reduction 428. Dioxybenzophenon 433.
Stanford, E. C. C.; Gewinnung von Jod in Glasgow 17.
Steel, B. A.; Zinkoxychlorid 84.
Stefan, J.; Diffusion des CO^2 durch Wasser u. Alkohol 539. Diffussion der Flüssigkeiten 540.
Steiner, A.; Dithymoläthan 396.
Stempnewsky, St.; Schwefelsäureäther u. Isäthionsäureäther 137. Darst. von Glycol 163.
Stenhouse, J. und C. E. Groves; Derivate des β-Naphtochinons 459.
Stingl; vgl. Morawski u. Stingl.
Stoddard, J. T.; Anhydrotoluyldiamidobenzolsäure 341.
Stöckenius, O.; Phenylamidoessigsäure 340.
Stoeder; gerbsaures Chinin 489. Boliviachinarinde 489.
Stolba; Rubidiumoxalat 198.
Storer, F. H.; Salpeterbildung 37.
Strecker, W.; vrgl. Lippmann und W. Strecker.
Streintz, Fr.; electromotorische Kraft von Metallen 562.
Streng, A.; Silberkies 93.
Strohmer, F. und A. Klaus; Aufarbeitung von Uranrückständen 109.
Strüver, J.; Krystallmessungen von Santoninderivaten 121. 485. Krystallform der Usninsäure 485.
Süss, M.; Exsiccator 564.
Suguira, S. und M. M. P. Muir; Salbeiöl 385.
— vgl. Cross, C. F. u. S. Suguira.
Suida, W.; Acetylisatin u. Derivate 374. Reaction des Eisenoxyds 101.

Tabács, A.; Glycogen in den Muskeln 477.

Digitized by Google

Tanret, C.; Verdunsten des Aethers 135. Ergotinin 498. Pelletierin 499. Albumin im Harn 514.
— und Villiers; Inosit 477.
Tappeiner, H.; Cholsäure 510.
Tassinari, G.; Arachinsäure 182.
— vergl. Schiff, R. und G. Tassinari.
Tauber, E.; Phenol im Thierkörper 304.
Taylor, Andrew; Benzoesäure im Wollschweiss 338.
Tellier, Ch.; Trimethylamin zur Kälteerzeugung 547.
Terreil, A.; Metallfragmente aus peruanischen Gräbern 92.
Thenius, G.; Holzöle 123.
Thörner, W.; Mannit im Agaricus integer 473. Farbstoff aus Agaricus 502.
— und Th. Zincke; Diphenylmethylessigsäure 397. Diphenylmethyläthylmethan 397. Ditolylphenylmethan 397. Tetraphenyläthan 399. Pinakone u. Pinakoline aus: Acetophenon 436, aus Benzophenon 438, aus p-Tolylphenylketon 439.
Thomas, J. W.; HCl auf Metallsalze 16. CO und CuCl 54.
Thomsen, A. L.; Monochlorpropylencarbaminsäure 263.
Thomsen, J.; Natriumsulfatlösung 60. Zinkhydrosulfid 84. Kupfersulfid 89. Lösungswärme einiger Salze 541. Constitution der wasserhaltigen Salze 545. Kritik Berthelot'scher Untersuchungen, thermoch. 547.
Thomson, L.; neue Verbind. aus Leuchtgas 124. 252.
Thomson, W.; Bestimmung von Mineralöl u. Paraffinwachs 124.
Thome, E.; Leuchtkraft des Benzols 276.
Thorpe, T. E.; vergl. Roscoe, H. E. und T. E. Thorpe.
Thresh; Capsaïcin 506.
Tichborne; salicylsaures Atropin 496.
Tieftrunk, F.; Bildung von Naphtalin 453.
Tiemann, F.; Protocatechusäure u. Verwandte 361.
— und K. U. Matsmoto; Homoprotocatechusäure u. Verwandte 367. Veratroylcarbonsäure 372.
— und Nagajosi Nagai; Acetvanillin 338. Homoprotocatechusäure u. Verwandte 368. Ferulasäure 381. Kaffeesäure 382.
— und C. Preusse; Best. der salpetrigen Säure 33.
— und C. Schotten; Darst. u. Vork. der Kresole 324. Oxytoluylaldehyde 335. 336. 337. Oxytoluylsäuren 355.
Tilden, W. A.; Russisches Terpentinöl 383. Zahl der isomeren Terpene 384. Terpinol 385. Spec. Gew. von Flüssigkeiten 536. Dampfdichte 565.
Tönnies, P.; ungesättigte Kohlenwasserstoffe und N^2O^3 146. Brenzschleimsäurederivate 217.
Tollens, B.; Drehungsvermögen der Sacharose 476. Fettbest. 566.
— vergl. Rodewald, H. und B. Tollens.
Tomlinson, Ch.; Krystallisiren übersättigter Lösungen 547.
Tommasi, D.; Wasserstoff in statu nascendi 4. 555. Reduction der Chlorate 17. Reduction des Chlorsilbers 93. Katalytische Kraft 535.
Tosella; Eismaschine 547.
Tribault, A.; Pikraminsäure als Indicator 2.
Trécul; Gährung 515.
Tresh, J. C.; Best. geringer Alkoholmengen 134.
Tribe, A.; vergl. Gladstone, J. H. und A. Tribe.
Trompetter, H.; vergl. Bernthsen, A. und H. Trompetter.
Troost, L.; Dampfdichte der Essigsäure etc. u. A. 554. Bestimmung d. Aequivalentvolumens 554. Dissociation des Chloralhydrats 558.
Tschermak, G.; Pelagonit 52. Meteorit von Kaukasus 52.
Tscherniak; vergl. Nevolé, M. und Tscherniak.
— vgl. Norton, T. H. u. J. Tscherniak.
Tunner, P.; metallurgische Abscheidung des Phosphors 101.

Ulbricht; Traubenzuckerbest. 474.
Ulex; Kaliumbestimmung 56.
Ullik, F.; Kieselgallerte 49.
Ulrich, A.; vgl. Schulze, E. und A. Ulrich.
Ultzmann, R.; Gallenfarbstoffe 512.
Urech, F.; KCy und KSCy auf Aceton 253.

Valson; vgl. Favre und Valson.
Valente, L.; vgl. Cannizzaro, S. und L. Valente.
Varennes, E.; Oenolin 504.
de Saint-Venant; Ausdehnung der erwärmten Körper 540.
Verbeck, A. Th. H.; Gewichte 565.
Vielhaber, H. C.; Phenolphtaleïn als Indicator 2. Best. der Blausäure 252.
Vierordt, K.; spectralanalytische Bestimmung d. Indigoblau 377. Quantitative Spectralanalyse 561.
Vigier; Zinksalicylat 352.

Digitized by Google

Villier, A.; saures Natriumacetat, Krystallform 120.
— vgl. Tanret und Villiers.
Vincent, C. und Delachanal; Methylchlorid 127.
Vintschgau, M. v. u. M. J. Dietl; Glycogen und Kali 477.
Violle, J.; spec. Wärme, Schmelztemperatur und Schmelzwärme des Palladiums 114.
Virchow, C.; Analyse alter Bronze 90.
Völker, O.; Dijodaceton 186. Acroleïn aus Dijodaceton 193.
Vogel, H. W.; Nachweis von CO 54. Spectroscop. Untersuchungen einiger Anilinfarbstoffe 447. Spectroscopische Untersuchung des Alizarinblau 465. Spectrum der Flamme der Schiesswolle 560. Absorptionsspectra 560. Stativ 565.
Vogel; Eiweiss 514.
Vogler, H.; Ammoniumcarbonat 61.
Vohl, H.; Marpinger Quelle 7. Wasser aus Gerolstein und der Eifel 9. Wasser bei Iserlohn und Rákóczy-Wasser 10.
Volhard, J.; Silbertitrirung 56. Titerstellung des Kaliumpermanganats 105.
Volney; Pyknometer 565.
Vorster; Gloverthurm 35.
Vortmann, G.; Luteokobaltsalze 99. Cinchoninderivate 490.
— vgl. Lippmann, Ed. u. Vortmann.
Vrba, C.; Silbererze 93.
Vry, E. de; Chinidinsulfat 489.
Vulpius, G.; Lösl. d. Phosphors in Essigsäure 38. Kautschuk u. Leuchtgas 53. Reinigen d. Quecksilbers 90. Salicylsäurelösungen 350.

Wachendorff, C.; Urethan 264.
Wachsmuth, O.; wässeriges Ammoniak 30.
Wälchli, G.; Leucin und Glycocoll aus Elastin 238. Elastin und Mucin 514.
Waechter, Fr.; Atomgewichte 517. Geschwindigkeit der Molecüle 517. Volumen der Atome 529.
Wagner, R. v.; Numeït 98. Chromsäurebildung 108. Rosanilin u. Abkömmlinge 408. Holzsubstanz 505.
Wallach, O.; Dichloracrylsäure 189. Tribrommilchsäure, Darst. 195. Chloralide und Bromalide 197. Dichloracrylsäureamid 246. Thiamide 248. 250. 251.
— und O. Bischoff; Monochloracetylen 156.
— und A. Gassmann; Amidine 233.
Walitzky; Cholesterin 508.
Wanklyn, J. A. und W. J. Cooper; Permanganat und NO, CO, H 107. Org. Analyse auf nassem Wege 119.
Warrington, R.; Nitratbildung 31. 37.
Wartha, V.; Meteorit von Zsadány 103.
Wasowicz, v.; vgl. Claus, Ad. u. v. Wasowicz.
— vgl. Emde, B. und Dunin von Wasowicz.
Watts, C. W. und C. A. Bell; Bereitung der Metallchloride 16.
Weber, H. F.; Gesetz der Ausdehnung 540.
Weber, M.; Nachweis von Indican im Harn 377.
Wedding, W.; spec. Gew. 565.
Weidel, H.; Oxydation des Berberins 496.
— vgl. Barth, L. und H. Weidel.
Weil, Fr.; Reaction auf Kupfer 87.
Weinberg, E.; Xylolsulfosäure 328.
Weiss, R.; vergl. Claus, Ad. und Reinh. Weiss.
Weith, W.; vgl. Merz, V. und W. Weith.
Werigo und Melikoff; Dichlorpropionsäureäther 178.
Weselsky, P. und R. Benedikt; Darstell. der Azophenole 309.
Weyl, Th.; Kreatin in der Kuhmilch 263. React. auf Kreatinin 263.
Wichelhaus, H.; vgl. Salzmann, Ch. und H. Wichelhaus.
Widnmann, E.; Nitrobenzoësäuren 339.
Wiebe, H. F.; Ausdehnung d. Atome 529.
Wiedemann, E.; Legirungen 547. Natur der Spectra 560.
Wiedemann, G.; Dissociation gelöster Eisenoxydsalze 536.
Wiesner; Holzsubstanz 505. Xylophilin 505.
Weik, F. J.; Euralit, Sillimanit 52.
Wild, H.; Waagenablesung 565.
Willgerodt, C. W.; Diphenylsulfoharnstoff auf Dinitrochlorbenzol 270. Derivate des Dinitrochlorbenzols 291. Harnsäureformel 273.
Williams, Chas.; Grubenwasser am Missouri 8.
Williams, John; synthetische und natürliche Salicylsäure 349.
Williams, W. Carleton; vergl. Carnelly, Th. und W. Carleton Williams.
Wilm, Ed.; Wasser und Luft von Aix 10.
Wilm, Th.; Kaliumcyanat u. Chlorkohlensäureäther 253.

Digitized by Google

Wilson, A. S.; Zucker im Nectar verschiedener Blumen 473.
Wilson, D.; vgl. Mills, E. J. und D. Wilson.
Wilson, H. W.; Kupfer aus Pyriten 85.
Winkelmann, A.; Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz 541.
Winkler, Clemens; Verwendung des Aluminiummetalls 67.
Winogradow, W.; Synthese von Alkoholen 139.
Wischnegradsky, A.; Dimethyläthylcarbinol 139. Methylisopropylcarbinol 140. Amylene 152. Diamylen 155.
— und Butlerow; Cinchonin, Chinin und KOH 490.
Wislicenus, J.; Vinyläther 161. Spaltung substituirter Acetessigäther 209.
— u. L. Limpach; Glutarsäure 203.
Witt, Otto N.; Salpetrigsäuregas 35. Diphenylaminderivate 291.
Witte, O.; Xanthoxyloin 501.
Wittstein, G. C.; CO^2 und H^2S in Mineralwässern 8. Zinkvitriol 84.
Witz, G.; Anilinschwarz 451.
White, J. Heming; vgl. Jackson, C. L. u. J. Heming White.
Wocikoff, u. Potilitzin; dunkle Entladung 563.
Wöhler, F.; Benzonitril 288.
Wolff, C. H.; spectralanalyt. Bestimmung des Indigblau's 377.
Wolfram, G.; Nitrocellulose 478.
Woolworth; vgl. Albright Morgan und Woolworth.
Wrampelmeier, Th. J.; vgl. Parsons H. B. und Th. J. Wrampelmeier.
Wreden, F.; isomere Modification des Camphers 387.
Wright, C. R. A.; Aconitalkaloïde 493. Veratrumalkaloïde 495.
— und P. Luff; Reductionen von Fe^2O^3, CuO etc. 557.
— und Patterson; Citronensäure in Maulbeeren 207.
— vgl. Beckett u. A. Wright.
Wright, L. T.; Bild. von Stickstoffoxyden 31.
Wroblevsky, E.; Wasser v. Ekaterinodar 10. Verbreitung d. CO^2 54. Constitution der Benzolderivate 275.
Wundt, E.; Derivate der Phenylendiamine 295. 297.
Wurtz, A.; japanesisches Porcellan 74. Polymeres d. Aethylenoxyds 163. Polymer des Aldehyds 183. Dissociation des Chloralhydrats 558.

Zander, O.; Samen von Euphorbia Lathyris 506.
Zeidler, O.; Campher und Chloralhydrat 387. Rohanthracen 462.
Zeisel, S.; Acetylen und H^2O 155.
Zeltner, J.; violettes und rothes Ultramarin 73.
Zetter, G.; Chlor- u. Bromderivate des Phenanthrens 461.
Zevarovich, V. von; Krystallbeschreibungen 120.
Zincke, Th.; vgl. Breuer und Th. Zincke.
— vgl. Thörner, W. u. Th. Zincke.
Zinin, N.; Abkömmlinge des Benzamarons 431.
Zorn, W.; Nitrosylsilber und Chlorammon 32. Darst. von Methylamin 222. Diazoverbind. d. Fettreihe 233.
Zotta, V. v.; β-Dibrompropionsäure und KJ 189.
Züblin, J.; Azoverbindungen d. Fettreihe 212.
— vgl. Meyer, V. u J. Züblin.
Zulkowsky, C.; Corallin 415.

Digitized by Google

Sachregister.

V o r b e m e r k u n g: Bei Benützung bittet man zu beachten, dass im Allgemeinen angeführt sind:

Salze anorganischer Oxyde bei der Säure, z. B. salpeters. Silber.
„ organischer Basen „ „ Base, z. B. Anilin, salzs.
Aether der Alkyle mit anorganischer Säure beim Alkyl, z. B. Aethylnitrit.
„ „ „ mit organischer „ bei der Säure, z. B. essigs Aethyl.
„ „ Alkylene etc. stets beim Alkylen etc., z. B. Aethylendiacetat, Glycerylacetomonochlorhydrin.
Bromide, Chloride, Jodide der Metalle beim Metall, z. B. Bariumchlorid.
„ , „ , „ der organischen Radicale bei Chlor etc., z. B. Chloräthan, Dichloräthan.
Cyanide, Sulfocyanide stets bei Cyan etc., z. B. Cyanammonium, Schwefelcyanäthyl.
Monochlor-, Monobrom- etc. vgl. auch Chlor-, Brom-.

Absorption von Gasen 547.
Absorptionsspectra 560. 561.
Acetaldehyd 183.
Acetamid und $HgNO^3$ 245.
Acetanilid und Schwefelhaloïde 278.
Acetessigester, substituirte Bild., Darst., Zersetzung 209.
Acetessigester und SO^2Cl^2 212.
Acetessigester, Zink und Jodallyl 211.
Acetessigester-amid 244.
Aceton und $ZnCl^2$ 186.
Acetonamine 243.
Acetone, Nitrosäurenderivate 187.
Acetonitril und Alkohol und HCl 250.
Acetophenon u. Natriumamalgam 437.
Acetophenon im Thierkörper 510.
Acetophenonderivate 427.
Acetophenonpinakoline 436.
Acetopropionsäure 213.
Acetthialdehyd 184.
p-Acettoluid, Dimorphismus 321.
Acettricarballylsäureester 216.
Acetylen, H^2O und Pd 122.
Acetylen und Derivate 155.
Acetylen und HBr in Eisessig 381.
Acetylenharnstoff 267.
Acetylharnstoff 267.
Acetvanillin 338.
Achroodextrin 478.
Ackererde, Absorptionsvermögen 3.
Aconitin und Derivate 493.
Acroleïn, Bild. 193.
Acrylsäure und Derivate 188.
Add-add 480.
Aepfelsäure 203.
Aethenyltricarbonsäure 206.
Aether, Bild. 135.
Aether, electr. Leitungsvermögen 6.
Aetherbildung 173.
Aetherhydrat 135.
Aetherification 534.
Aetherkomensäure 482.
Aetherschwefelsaure Salze u. HCl 137.
Aethoxyäthylamin 222.
Aethylacetamid 245.
Aethylalkohol und Chlorzink 134.
Aethylamin 222.
Aethylbromid und Chlor 129.
Aethylcamphen 387.
Aethylchlorid, Bild. 137.
Aethylchlorid und Brom 128.
Aethyldisulfoxyd und KOH 137.
Aethylen, H^2O und Pd 122.
Aethylen und Cl^2O 148.
Aethylenbromid 148.
Aethylencyanhydrin 163.
Aethylencyanhydrin, Zers. 255.
Aethylencyanid, Darst. 255.
Aethylendiäthylsulfon 163.
Aethylenkohlenwasserstoffe, Synthese 142.
Aethylenmonoborat 148.
Aethylenoxyd, Polymer. 163.
Aethylglycolamid 246.
Aethylglyconitril 255.
Aethylhypochlorit 130.
Aethyliden, Darst. 130. 149.
Aethylidenargentamin-, Aethylidenammoniumnitrat, Krystallmessung 120.
Aethylidenbromjodid 160.
Aethylidenchlorojodid 149.
Aethylidendibenzamid 246.
Aethylidendisulfosäure 150.
Aethylidenhydratsuccinsäure 204.
Aethylidenimid-Silbernitrat 241.
Aethyljodid, phys. Anw. 130.
Aethyloxybuttersäure, norm. 196.
Aethyloxyvaleriansäure 197.

Digitized by Google

Aethylpyrrol 227.
Aethylsulfat, Darst. 136.
Aethylsulfate + HCl 16.
Aethylsulfinsäure, Bild. 137.
Aethylsulfonsäure, Bild. 137.
Aethyltoluol 503.
Aetzfiguren an Krystallen 537.
Affinitätrelation 533.
Affinitätsunterschiede d. Halogene 541.
Agaricus atromentosus, Farbstoff aus, 502.
Alaune, Aetzfiguren 537.
Aldehydammoniak und Acroleïn 240.
Aldehyde, Einwirkung auf Amine und Harnstoffe 242.
Aldehydine 242, 285.
Aldehydooxyisophtalsäure 371.
Aldehydsäuren und H^2S 208.
Alizarin, künstl. Unterscheidung von natürl. 464.
Alizarin und Bleikammerkrystalle 36.
Alizarinblau 464.
Alizarincarbonsäure 468.
Alkalimetrie, Indicatoren 2.
Alkaloïde, Absorptionsspectren der Lösungen in conc. Säuren 486. Bromhydrate 486. Sublimation der, 486.
Alkohol, Best. 134.
Alkohol, electr. Leitungsvermögen 6.
Alkohole, Bildungsweise 131. Einw. v. SO^2 131; von Oxals. 132.
Alkohole, mehrsäurige u. Borsäure 162.
Alkohole, Oberflächenspannung 553.
Alkoholisches Kali, Zersetzung 192.
Alkylenbromide, Umw. in Säurebromide 143.
Alkylenchlorobromide 145. 148.
Alkylene, Bild. 145.
Alkylene und N^2O^3 146.
Alkylenhaloïde, Umw. in Glycole 145.
Alkylhaloïde, Umw. in Alkylen 145.
Alkylhaloïde und Wasser 125.
Alkylsulfide, Oxydat. 133.
Allantoïn 272.
Allantoïnsäure 272.
Allantoxansäure 272.
Allophansäureäther 268.
Alloxantin, Synthese 272.
Allylaceton und Derivate 188.
Allylalkohol und Abkömmlinge 160.
Allylaminbromid, salzsaures, Krystallmessung 120.
Allylanisol 329.
Allylbromid, Darst. 155.
Allylchlorodibromid 151.
Allyldichlorobromid 151.
Allyldipropylcarbinol 162.
Alphatoluylsäure 340.
Alstonin 498.
Aluminiumalkoholate 132.
Aluminiummineralien 73.
Aluminiumphosphate 40.
Aluminiumverbindungen 67.
Amarsäure und Abkömmlinge 431.
Ameisensäure und Derivate 174.
Ammelid 260.
Ammoniak, Vorkommen 30. Gehalt wässeriger Lösungen 30. Verbrennung v. Sauerstoff in, 30. Bestimmung 30.
Ammoniakgummiharz 505.
Ammoniumchlorid, Dissociation 60.
Ammonium-Eisenoxydulsulfat + HCl 16.
Ammoniumnitrat, Bild. 60, Schmelzen 60; Sublimation 61.
Ammoniumnitrat u. Kupferzinkpaar 57.
Ammoniumsulfid, Dampfd. 61.
Ammoniumtrijodid 18.
Amide und Hypobromit 245.
Amidine 230; Propionamidin 230; Benzenylamidin 231. 233; Naphtylamidin 231; Aethenylisodiphenylamidin 231; Benzimidoamid 231; Benzenylisodiphenylamidin 237; Benzenylisodiphenylmethylamidin 232; Aethenyltolylamidin 232; Aethenylnaphtylamidin 232. Benzenylnaphtylamidin 233; Benzenylamidotolylamidin 233; Benzothiotoluidin 249; Verw. in Thiamide 248.
Amidoacetophenon 426.
Amidoalizarin 467.
Amidoazobenzol als Indicator 1.
Amidoazobenzol, Bild. 36.
Amidoazonaphtalin, Bild. 36.
Amidobenzole 295.
Amidobenzolsulfosäuren 298. 299.
Amidobuttersäure 238.
β-Amidobuttersäureamid 246.
Amidoisobutylameisensäure 238.
Amidomesitylensäuren 343.
Amidonitrobenzoësäuren 352.
Amidonitrophenole 308.
Amidophenol 308.
Amidosulfonsäure und Salze 27.
Amidotrimethyloxybuttersäure 239.
Amine, arom. und Chlorkalk 281.
Amine; Bild. tertiär., 224.
Amygdalin, Electrolyse 479; React. mit HCN u. HCl 479.
Amylalkohol, act., Darst. 138.
Amylalkohol, sec., Vork. 131.
Amylamin 224.
Amylene und Derivate 152.
Amylenglycol 164.
Amylidenamin-Silbernitrat 241.
Amylidenimid-Silbernitrat 241.
Amylum und Diastase 478.
Amyrin 506.
Anaerobiose 515.
Analyse, organische 118.
Analyse stickstoffhaltiger org. Verbindungen 29.
Anetol und Fluorbor 305.
Angelikasäure 190.
Anhydrotoluyldiamidobenzolsäure 341.
Anhydrotolylketamin 341.
Anilin 290.

Digitized by Google

Anilin u. Benzolchlorid, Base aus, 227.
Anilin und Chlorkalk 447.
Anilin und Schwefelhaloïde 278.
Anilinblau 448.
Anilinfarbstoffe, spectr. Untersuchungen 447.
Anilinschwarz 451.
Anilinuvitoninsäure 247.
Anisoïlderivate 379.
Anthracendisulfosäuren 463.
Anthrachinon, Nachweis 464.
Anthrachinoncarbonsäure 467.
Antrachinonderivate 463.
Anthraflavon 467.
Anthrapurpuramid 467.
Anthrarufin 466.
Anthraxanthinsäure 467.
Antimon, Gewinnung 44; Atomgewicht 44. 45; Bestimmung 45.
Antimontrichlorid 44.
Antimontrijodid 45.
Apfelsinenschalenextract als Indicator 2.
Apparate 564.
Arachinsäure 182.
Arsen, Nachweis 40; Best. 41; Trennung von Sb 41.
Arsenerze 44.
Arsenmetalle 43.
Arsensulfür, Dissociation 42; Verh. zu MgO 42. 559.
Asparaginsäure 239.
Asphalt 471.
Aspidospermin 496.
Atome, absolut. Ausdehn. 529.
Atomvolumen 529.
Atomgewichte, Relationen 517.
Atopit 45.
Atropin 496.
Aurin und Derivate 413.
Ausdehnung der Körper 540.
Ausdehnungscoëfficienten der Elemente 547.
Azelaïnsäure 200.
o-Azobenzoësäure 340.
Azobenzol, Bild. 281. 447.
Azobenzolacetessigester 212.
Azobenzolsulfosäuren 297.
Azofarbstoffe aus Diazosulfosäuren und Phenolen 448.
Azophenetole 304.
Azophenole, Darst. 309.
Azotoluïdin 324.
Azotoluol, Bild. 281.
Azotoluolacetessigester 213.
Azotoluole 322. 323.
Azotoluolsulfosäure 323.
Azoxybenzolsulfosäure 297.
Azoxytoluidin 324.

Baldrianöl 382.
Barbitursäure 272.
Bariumverbindungen 61.
Batterien, electrische 562.
Benzaldehyd und Fluorbor 335.
Benzenyldiphenylthiamid 232.
Benzerythren 471.
Benzhydroläther 440.
Benzidol 123.
Benzimidobutyläther 250.
Benzine, Bestandtheile 123.
Benzoësäure, Bild. 284.
Benzoësäure 338.
Benzol, Constit. 275.
Benzol, Hydrirung 288.
Benzol, Leuchtkraft 276.
Benzol u. Borchlorid 284.
Benzol u. Schwefelhaloïde 278.
Benzol u. $SOCl^2$ 282.
Benzol-Aluminiumbromid 277.
Benzolderivate, Const. 275.
Benzolsulfinsaures Natrium u. KNO^3 301.
Benzonitril 288.
Benzophenon, schwefelhaltige Derivate 428.
Benzophenonderivate 427. 434.
Benzothiamid, Reduction 249.
Benzothianilid, Reduct. 249.
Benzoylanilid u. Blausäure 252.
Benzoylcarbonsäure 372.
Benzoylleucin 238.
Benzpinakolin 438.
Benzylacetsuccinsäureester 344.
Benzylalkohol u. Borchlorid 284.
Benzylcymol 396.
Benzyldimethylbenzylacetat 347.
Benzylkresol 396.
Benzylidenphtalyl 443.
Benzylisobuttersäure-benzylester 182.
Benzylpropionsäure u. Derivate 345.
Berberin 496. 499.
Bernstein, Schwefelgehalt 471.
Beryllium 65.
Biguanid 262.
Bixin 502.
Blätter, Funct. 507.
Blauholzextract als Indicator 2.
Blausäure, Prüf. 252; Reactionen 252; Best. 252.
Blausäure u. absol. Alkohol 250. 252.
Blei, allotropes 94; Raffiniren u. Entsilbern des B. 94; Bleizinnlegir. 94; Nachw. 94; Best. 94.
Bleichlorid, Dampfd. 94.
Bleikammerkrystalle, Bild. 36.
Bleimineralien 95.
Bleisesquioxyd 95.
Bleisulfat u. Chlornatrium 95.
Blutfarbstoff 512.
Blutserum 514.
Boraxgewinnung 48.
Borfluorwasserstoff 47.
Borneocampher 387.
Borneol 382.
Boroxychlorid 47.
Borsäure, Bild. 47; Hydratationswärme 47; Flammenreaction 47; Vorkommen 48.

Digitized by Google

Borwasserstoff 47.
Boyle'sches Gesetz, Abweichungen 540.
Braunstein-Regenerationsprocess 105.
Brenzcatechin, Vork. in Pflanzen 311.
Brenzcatechinätherschwefelsäuren 311.
Brenztraubensäure 210.
Brenztraubensäureamid 247.
Brenzweinsäuren 199.
Brom, Fabrikation 17; Verhalten gegen einige Metalloxyde 17.
Bromacetamide 245.
Bromacetylen 144.
Bromäthylacetamid 246.
Bromäthylene 147.
Brom-p-äthyltoluol 331.
Bromalide 197.
Bromalizarin 464.
Bromamidoanisole 304.
Bromamidobenzolsulfosäuren 298. 299. 300.
Bromanthracen 462.
Bromanthrachinone 464.
p-Brombenzaldehyd 335.
Brombenzolsulfosäuren 298. 299. 300.
Bromcampher 388.
Bromcyancampher 388.
Bromessigsäure u. -äther 175. 176. 177.
Bromirung der Paraffinkohlenwasserstoffe 126.
Brommesitylensäure 343.
Brommethacrylsäure 189.
Brommethenylphtalyl 442.
Bromnitroanisole 304.
Bromnitrobenzole 292.
Bromnitrobenzolsulfosäuren 299. 300.
Bromnitrocymol 332.
Bromnitrophenole 305. 306.
Bromphenanthrene 461.
Bromphenoldisulfosäure 310.
Bromresorcine 314.
Bromsulfophenylpropionsäure, Krystallmessung 120.
Bromwasserstoff, Darst. 17.
Bromxylenole 328. 329.
Bromxylolsulfosäure 327. 328.
Brucin, React. Derivate 492.
Butenylanisol 329.
Buttersäure u. Derivate 174. 179.
Butylalkohol, norm., Vork. 131; Sdp. wässeriger Lösung 138.
Butylchloralammoniak 240.
Butylchloralcyanhydrat 256.
Butylendiamin 224.
Butylene u. Derivate 151.
Butylharnstoffe 267.

Cadaveralkaloïde 510.
Cadmium, Best. 85.
Cäsiumverbindungen 58.
Caffeïn 496.
Calabarin 496.
Calciumcarbonat und Ammoniumoxalat 64.
Calciummineralien 64.
Calciumoxyd, Flüchtigkeit 61. Löslichkeit 62.
Calciumsilberjodid 93.
Calciumsulfat, Brennen 63; Doppelsalze 63.
Camellin 479.
Campher 387; und Chloralhydrat 387; und PCl^5 387.
Campher und BFl^3 388; und Fluorboräthylen 388.
Campherformeln 388.
Camphoronsäure 388.
Cantharen 508.
Cantharsäure 508.
Capronsäuren und Derivate 174. 181.
Caprylalkohol 142.
Capsaïcin 506.
Carbaminsäure und Derivate 263.
Carbaminsaures Ammonium, Bildungswärme 556.
Carbaminsulfoessigsäure 264.
Carbaminthioglycolsäure 264.
Carbazide, Methylphenylsemi- 230.
Carbazol 394.
Carbothialdin 243.
Carvacrol 333.
Catechine 479.
Cermetalle 74.
Chamaelirin 480.
Charcotische Krystalle 225. 509.
Chinaalkaloïde 487.
Chinasäure 390.
Chinidin 489.
Chinin 488.
Chininblume 496.
Chiniretin 489.
Chinolinbasen, phys. Wirk. 491.
Chinon, Darst. 316.
Chinonartiger Farbstoff 502.
Chitin 509.
Chlor, Theorie des Deacon'schen Processes 15.
Chloräthylacetamid 246.
Chloräthylenchlorid u. Natrium 148.
Chloral und Derivate 183.
Chloralammoniak 240.
Chloralhydrat, Aequivalentvol. 554; Dissociation 558.
Chloralide 197.
Chloralizarine 464.
Chloramidobenzole 292.
Chloramidonitrobenzole 293.
Chlorangelactinsäureamid 246.
Chloraniline 289. 292. 293.
Chloranthracene 462.
Cloranthrachinone 464.
Chlorate, Reduction 17.
p-Chlorbenzaldehyd 335.
Chlorbenzole 288.
Chlorbenzylamine 319.
Chlorbenzylbromid 319.
Chlorbenzylchlorid 318.
Chlorbenzylcyanid 319.
Chlorbromäthane 128.

Chlorbromäthylen, Oxyd. 146.
Chlorbromäthylene 147.
Chlorcalcium, Hygroscopicität 62.
Chlorcrotonamid 246.
Chlorcrotonsäureäther 189.
Chlorcrotonylharnstoff 268.
Chlorcymole 332.
Chlordimethylhydrochinone 315.
Chloressigsäuren u. -äther 175. 176.
Chlorhydrat, Dissociation 15.
Chlorkalk 62.
Chlorkalk und H^2S 555.
Chlormaleïnsäureäther 200.
Chlormaleïnsäureamid 247.
Chlornaphtaline 453.
Chlornaphtylamin 454.
Chlornitrobenzole 288. 289. 292.
Chlornitrocymol 332.
Chlornitrophenole 289. 305.
Chlornitrotoluidine 321. 322.
Chloroform, Schmp. 128; Zersetzung durch alkohol. Kali 128.
Chlorophyll 503. 513.
Chlorphenanthrene 461.
Chlorphenole 305.
Chlorpropionsäuren u. -äther 178.
Chlorresorcine 313.
Chlorsalicylsäuren 352.
Chlorwasserstoff u. Metallsalze 15.
Cholalsäure 510.
Cholansäure 510.
Cholesterin 508.
Cholesterinsäure 510.
Cholsäure 510.
Chrom, Aufschliessung von Chromeisenstein 108.
Chromblau 108.
Chromerz 108.
Chromoxychlorid auf aromat. Subst. 285.
Chromsäure, Bild. 108; Aufbewahr. 108.
Chrysarobin 469.
Chrysazin 466.
Chrysoïdin, Bild. 36.
Chrysophansäure 469.
Cinchonidin 490. 491.
Cinchonin 490.
Cinchotenin 491.
Citramalsäure 201.
Citriol 123.
Citronensäure 202. 207.
Cobragift 516.
Codeïn 487.
Coerulignonderivate 393.
Collagen 513.
Colophonium 383.
Conchinin 491.
Coniferylalkohol, Const. u. Reduct. 361.
Corallin 415. 423.
Corallinphtaleïn 422.
Coridol 123.
Crossopterin 491.
Crotaconsäure 200.
Crotonaldehyd, Bild. 193.
Crotonölsäuren 172.
Cumarin, Homologe des, 381.
Cumarsäure, Homologe der, 381.
Curarin 497.
Cusparin 497.
Cyamide 258. 259.
Cyamidokohlensäure 258.
Cyan, Alkohol u. HCl 250. 251.
Cyan, Einführung in org. Verbind. 253.
Cyanacetyldimethylharnstoff 266.
Cyanamid und Derivate 258.
Cyancampher 388.
Cyanessigsäure 256.
Cyankalium 252; Einwirkung auf org. Halogenverb. 254. 255.
Cyanguanidine 261.
Cyanon 125. 252.
Cyansäuren, isomere 257.
Cyanverbindungen, Bestimmung 55.
Cyclamin 168. 480.
Cymol aus Cuminalkohol 331.
Cymol, Const. 331.
Cymol, Synthese 332.
Cymolsulfosäuren 332. 333.
Cymophenolderivate 333.
Cynanchol 500.

Dämpfe, Reibung der, 518.
Dämpfe, Transpiration der, 521.
Dampfdichtebestimmung 527. 554.
Dampftensionen von Salzlösungen 551; Flüssigkeitsgemischen 552.
Davyum 112.
Decipium 78.
Dehydroschleimsäure 208.
o-Desoxybenzoïncarbonsäure 443.
Dextrin, Fermentation 516.
Dextrosegährung 119.
Diäthyllallylcarbinol 162.
Diäthylcarbopyrrolamid 239.
Diäthylglyoxylsäureamid 247.
Diäthylsulfon 137.
Diallyl und Derivate 158.
Diallylen und Derivate 159.
Diallylessigester 212.
Diallylessigsäure 181.
Diallylpropylcarbinol 162.
Diamidodiphenylamin 452.
Diamidonaphtaline 455.
o-Diamine, Erk. 322.
Diamylen 155.
Diamylsulfon 140.
Dianisole 390.
Diastase 515.
Diazoäthoxan 233.
Diazo-α-Naphtolsulfosäure als Indicator 1.
Diazoverbind. der Fettreihe 233.
Dibenzsulfhydroxamsäure 228.
Dibrenzcatechin 391.
Dibrenzweinsäureketon 199.
Dibromacetnaphtalid 455.
Dibromäther 135.
Dibrombernsteinsäureäther 198.
Dibromdimethylbrenzcatechin 311.

Digitized by Google

Dibromnaphtochinon 458.
Dibromnitrobutan 131.
Dibromtrichloräther 136.
Dichloraceton 186.
Dichloracrylsäureamid 246.
Dichloräther 135.
Dichloräthylen, Oxyd. 146.
Didym 79.
Diffusion 539.
Digallussäure 368.
Diimidoanisnitril, Krystallmessung 120.
Diimidophenolphtaleïn 435.
Dijodaceton 186.
Diisobutylpinakon 141. 187.
Diisobutylsulfid 138.
Diisobutylsulfon 138.
Diisobutylsulfoxyd 138.
Diisopropylsulfon 137.
Dimethyläthylcarbinol, Darst. 139. 140.
Dimethyläthylcarbinol u. Oxalsäure 139.
Dimethyläthylcarbinolamin 222.
Dimethylanilin 290.
Dimethylanilin - Diazobenzolsulfosäure als Indicator 1.
Dimethylcarbopyrrolamid 240.
Dimethylharnsäure 273.
Dimethylharnstoff 266.
Dimethylhydrochinon, Halogen- u. Nitroderivate 314.
Dimethylisopropylcarbinol, Bild. 141.
Dimethylresorcin, Chlor-, Brom- und Nitroderivate 312.
Dimethylsulfon 134.
Dinaphtylamine 453.
α- und β-Dinaphtyltrichloräthan 460.
Dinitrohephtylsäure, Krystallmess. 120.
Dinitrohydrochinon 315.
α-Dinitrophenylanilin u. Derivate 291.
α-Dinitrophenylbromanilin 291.
Dinitrouramidosalicylsäure 352.
Dioxyanthracen 463.
Dioxyanthrachinone 465.
Dioxybenzoësäuren 366. 367.
Dioxybenzole, Const. 310.
Dioxymalonsäure 204.
Dioxynaphtochinon 458.
Diphenoläthan 396.
Diphenole 310.
Diphensäure 395.
Diphenylarsenchlorür u. Derivate 235.
Diphenylbenzamid 232.
p-Diphenylbenzol 393.
Diphenylderivate 390.
Diphenylenketon 394.
Diphenylenphenylmethan 397.
Diphenylentolylmethan 398.
Diphenylmethan 395.
Diphenylmethanderivate 427.
Diphenylmethyläthylmethan 397.
Diphenylmethylessigsäure 397.
Diphenylmethylmethan 396.
Diphenylphosphinsäure 234.
Dipicolin 226.
p-Dipropylbenzol 334.
Dipyridin 226.
Diplatinophosphorchlorür 111.
Dissociation, des Chloralhydrats 558; krystall. — 559; der Platinoxyde 559; der Schwefelmetalle 559.
Disulfoxybenzoësäure 355.
Ditaïn 497.
Dithymoläthan 396.
Ditolylparabansäure 271.
Ditolylphenylmethan 397.
Dixylylketon 433.
Duboisin 498.
Dulcitgährung 119.
Durol, Const. 334.

Echiteïn 506.
Eisen. Siliciumeisen 100; Reactionen beim Bessemerprocess 101; Misch. von E. und andern Metallen 101; Abscheid. d. P. von E. 101; Conservirung des E. 101; Chromstahl 101; gediegen — von Grönland 103.
Eisenoxyd, Reduction 101; dialysirtes 102; geglühtes 102.
Eisenoxyddoppelsulfate 102.
Eisenoxyde, Reduct. 557.
Eisenoxydul versch. Modif. 101.
Eisenoxydulsulfat + HCl 15.
Eisenphosphate 40.
Erbium 77. 80.
Eisessig und HBr 380.
Eiweissstoffe, animalische 513. 514.
Eiweissstoffe, vegetab. 507.
Elastin 514.
Elaterin 498.
Electricitätsleitung 562.
Electrolyse 562.
Elemente, Systematik 517; Zusammengesetztheit 518.
Elemiharz 505.
Ellagen 394.
Entladung, dunkle electr. 563.
Ergotinin 498.
Erythritgährung 119.
Eserin 496.
Essigsäure, Dampfdichte 528. 554.
Essigsäure, electr. Leitungsvermögen 6.
Essigsäure u. Derivate 174. 175.
Essigsaures Natrium, saures, Krystallmessung 120.
Esterbildung 173.
Eucalyptusöl 386.
Eugenol, Const. 361.
Euphorbia Lathyris 506.
Euphorbon 506.
Eupitton 423.
Explosionen in Gruben 122.
Explosive Stoffe, Zersetzung 551.

Fäces, flüchtige Bestandtheile 510.
Farbstoff der Vogeleierschalen 4.
Fäulniss, Mechanismus der, 513.
Fermente 120. 515.
Ferrocyanide der Amine 221.

Digitized by Google

Ferrocyankalium und Eisenoxyd 102; stauroskopisches Verhalten der Krystalle des F. 103.
Ferulasäure und Derivate 381.
Fette, Verseifung durch Schwefelsäure 125.
Fettsäuren, Oberflächenspannung 558.
Ficus gummiflua 485.
Flammen, Transparenz farbiger, 561.
Flammentemperaturen 556.
Flüssigkeiten, spec. Zähigkeit der, 525.
Fluoranthen 470.
Fluorboräthylen 148.
Fluoren 394.
Fluoresceïn als Indicator 2.
Fluoresceïn, Synthese 435.
Fluoresceïn u. Bleikammerkrystalle 36.
Fluoresceïncarbonsäure 445.
Fluoresceïnsalze 446.
Fluorescenz 562.
Formaldehyd 188.
Fragarin 500.
Frangulinsäure 470.
Fuchsin, Nachw. 448.
Fumarsäure 208.
Fumarsaures Silber u. Jodäthyl 200.
Furfurin 227.
Furfurol, Vork. 220.

Gährung durch Schizomyceten 119.
Gährung 515.
Galactose 476.
Gallenstoffe 512.
Gallium 80.
Gallussäure 364. 368.
Garancinfarbstoffe 467.
Gase, Verbrennung 556; Verbrennungspunkt 557.
Gasgemische, explosive 556.
Gedanit 471.
Geissospermin 498.
Gelsemin 498.
Gelsemium 498.
Gerbsaures Antimon 368.
Gewichte, spec. 536.
Gewichten, Stoff zu den, 536.
Glas 50.
Glutaminsäureamid 239.
Glutarsäure 208.
Glycerin, Gährung 119.
Glycerin und Derivate 165.
Glycerinnatronlösung u. Metallsalze 59.
Glycerinsäure 202.
Glycocoll und Derivate 237.
Glycocyamin 262.
Glycogen 477. 478.
Glycol, Darstell. 163.
Glycoläthylamin 222.
Glycole, Bild. 145.
Glycolid 197.
Glycolphenylamin 222.
Glycolsäure und Derivate 196. 197.
Glycolsäureäther, Sdpe. 551.
Glycolsaures Calcium, Gährung 119.
Glycolschwefelsäure, Chlorid 164.
Glycose 473; Verb. 474; Best. 474; React. 474.
Glycose, inactive 475.
Glycoside, Electrolyse 479.
Glycyrrhizin 480.
Glyoxal 197.
Glyoxylsäure 197. 198.
Gnoscopin 487.
Gold 109.
Guanajuatit 46.
Guanidin und Aldehyd 261.
Guanidincarbonat 262.
Guanidinsalze und Halogene 260.
Guanolin 262.
Guignetgrün 108.
Gurjunharz 506.

Hämocyanin 513.
Harnsäureabkömmlinge, Formeln 271. 273.
Harnstoff und Derivate 266.
Harnstoff und Benzidin 267.
Harze 505.
Harzsäuren 505.
Haare und $Ba(OH)^2$ 513.
Harzöl 383.
Hemicollin 513.
Heptilsäure und Derivate 191.
Heptylene 141. 155.
Hexaäthylbenzol 334.
Hexabromäthylmethylketon 144.
Hexachloräthan, Schmp. Sdp. 130.
Hexachloräther 136.
Hexamethylbenzol 334.
Hexamethylenamin 225.
Hexoylen und Derivate 157.
Hexylene und Derivate 154.
Hexylenglycol 165.
β-Hexyljodid 131.
Hippursäure 238.
Hirondelin 509.
Holzasche 57.
Holzessigsäuren 171.
Holzöle, Bestandtheile 122.
Homooxybenzaldehyde 326.
Homoprotocatechusäure u. Derivate 367.
p-Homosaligenin 334.
Homoveratrinsäure 367.
Hydrazine 228.
Hydrazine, äthylirte 228.
Hydrazine, aromatische 229. 230.
Hydrazinharnstoffe 268.
Hydrazobenzolsulfosäure 297.
Hydrazophenetole 304.
Hydrazotoluidin 324.
Hydrazotoluole 323.
Hydrazotoluolsulfosäure 328.
Hydrobenzoïn u. Isohydrobenzoïn, Pinakoline aus — 440.
Hydrochinon, Bromderivate des, 472.
Hydrochinonmonätherschwefelsäure 311.
Hydrochinonphtaleïn 435.
Hydrocinchonine 489.

Digitized by Google

Hydroferulasäure 367.
Hydroisoferulasäure 367.
Hydrophan, künstlicher 49.
Hydrohylamin, Oxydation 61.
Hypochlorite und Amide 55.
Hypoxanthin aus Fibrin 273.

Ibotin 480.
Icacin 506.
Idrialin 471.
Imidoäther 249.
Imidothioäther 251.
Indican, Nachw. im Harn 377.
Indicatoren in der Alkalimetrie 1. 2.
Indigblau, Synthese 375; Dampfdichte 376; spectral-analytische Best. 377.
Indigo, Reduct. 377.
Indium 82.
Inosit, Krystallmessung 120. 166.
Inuline 478.
Inulin, Gährung 119.
Invertin 516.
Iridium, Atomgewicht 113; Doppelchloride 113.
Iridiumoxyd, Dissociation 112.
Iridol 123.
Isäthionsäureäther, Darst. 136.
Isamyläthylsulfon 137.
Isatin und Ammoniak 376.
Isatinderivate 374; Synthese 375.
Isobutylameisensäure u. Derivate 180.
Isobutylcamphen 387.
Isobutylcarbylamin 256.
Isobutylenbromid, PbO und H^2O 145.
Isobutylformamid 246.
Isobutylformanilid 247.
Isodiphensäure 395.
Isodipyridin 226.
Isodulcit 473.
Isoferulasäure 381.
Isoheptylsäure 182.
Isoindol 377.
Isopropylacetylen 157.
Isopropylalkohol, Vork. 131.
Isopropylborat 138.
Isotributylen 155.

Jod, Verhalten gegen einige Metalloxyde 17; Vorkommen 17; Gewinnung 17.
Jodamidobenzole 294.
Jodamidonitrobenzole 295.
p-Jodbenzaldehyd 335.
Jodbenzylamine 319.
Jodbenzylbromid 319.
Jodbenzylcyanid 319.
Jodcampher 388.
Jodige Säure 17.
Jodnitrobenzoësäuren 339.
Jodoform und alkoh. KOH 128.
Jodtoluidine 321.

Kälteerzeugung 547.
Kaffeesäure und Derivate 382.
Kalihydrat und H^2O^2 14.
Kalium, Best. 56.
Kalium-Eisenalaun + HCl 16.
Kaliumkobaltcyanür 100.
Kalium-Kupfersulfat + HCl 15.
Kaliumnitrat, Electrolyse 57.
Kaliumnitrit, Darst. 57.
Kaliumpermanganat, Lichtreflection 560.
Kaliumquecksilberjodid 91.
Kaliumtrijodid 18.
Kerosin 122.
Ketone und SO^2Cl^2 186.
Ketonsäuren und H^2S 208.
Kieselgallerte 48.
Kieselsäure, Krystalle, künstliche 49.
Kieselsäure und K^2CO^3 117.
Kinoïn 500.
Knallgas; Gebläse 6; Entzündung des Knallgases 6.
Knallplatine 111.
Kobalt; Anwend. zu galvanoplastischen Ueberzügen 98; Reagens auf, 99.
Kohlengruben; flüchtige Produkte aus brennenden, 53.
Kohlenoxychlorid 54.
Kohlenoxyd, Nachweis 54; Absorption durch CuCl 54.
Kohlensäure, Best. 54; Verbreitung 54.
Kohlenstoff, Wirkung auf Sulfate 53; auf Wasser 53.
Kohlenwasserstoffe, aromat.; Bild. bei der trockenen Destill. 275.
Kohlenwasserstoffe, arom., Verh. gegen Aluminiumbromid 276.
Kohlenwasserstoffe, arom., Einw. von Brom 278.
Kohlenwasserstoffe, arom., Einw. von SO^3HCl 281.
Kohlenwasserstoffe, Oxydation 125.
Kohlenwasserstoffe, Verbrennung 121; Verhalten zur H^2O in der Rothgluth 122; aus Spiegeleisen u. Säuren 124.
Kossala 507.
Kreatin 263.
Kreosot und Jod 278.
Kresol, Bild. 284.
Kresole, Darst. 324.
Kresolschwefelsäure 324.
Kresolsulfosäure 325.
Krystalle, Wachsen und Abschmelzen der, 538.
Krystallwassergehalt der Salze 545.
Kuhbaum 506.
Kupfer, Gewinnung 85; aus Pyriten 85; allotropes, 86; Wasserstoffocclusion 86; Nachweis 87; Reaction auf, 87; Best. 87; Trennung v. Zink 87; — u. Schwefelsäure 87; Phosphorbronze 85.
Kupferlegirungen, phys. Eigensch. 90.
Kupferproben 90.
Kupfermineralien 90.
Kupferoxydammoniak 89.
Kupferoxyde, Reduction 557.

Digitized by Google

Kupferoxydulbest. 88.
Kupferoxydulhyposulfit 89.
Kupfersulfid 89.
Kupferzinkpaar 88. 120.

Lactoglycose 476.
Lävulosegährung 119.
Lakmus 504.
Lanthan 79.
Legirungen, phys. Eig. 547.
Leuchtgas/und alkal. $HgCy^2$ 124.
Leucin und Derivate 238.
Leukanilin und Derivate 406.
Lithium und Lithiumsalze 60.
Lithospermum Erythrorhizon 504.
Lösungen, übersättigte 547. 551.
Lösungswärmen 541.
Laturin 499.
Lupinin 480.
Luteokobaltsalze 99.
Lutidin, Oxyd. 226.

Maassen, Stoff zu den, 536.
Magensaft, Säuren 515.
Magnesiaalaun 64.
Magnesium-Ammoniumsulfat 64.
Magnesiumcarbonat, Vorkommen 64; Reaction auf Laccmus 64.
Magnesiumnitrid 64.
Mais, Bitterstoff aus gefaultem, 486.
Malachitgrün 409.
Maleïnsaures Silber und Jodäthyl 200.
Maltose 477.
Malzextract 516.
Magnetoxyde, gemischte 101.
Mangan. Gegossenes Rohmangan 104; Best. 104; tetramanganige Säure 106.
Manganblau 107.
Manganite 105.
Manganmineralien 107.
Manganphosphate 39.
Mangantetrachlorid 105.
Mannit, Vork. 473.
Mannit-bor-verbind. 168.
Mannitgährung 119.
Massenwirkungen 535.
Maté 481.
Materie, Schwingungen der, 517.
Meconoiosin 487.
Mekoninsäure 366.
Melamin 259.
Melilotsäure 359.
Mercaptan, Darst. 136.
Mercaptanglycolsäure 194.
Mesitylen, Gewinn. 331.
Mesitylensäure und Derivate 342.
Mesoxalsäuremonamid 244.
Metallchloride, Darst. auf trockenem Wege 16.
Metallsulfide, Dissociation 22; u. Jod, KJ, Citronensäure 22.
Metastyrolen, opt. Verh. 379.
Meteoreisen 103.
Meteorite 53. 103.

Methan, H^2O und Pd 122.
α-Methylacetglutarsäureester 216.
Methyläthylisopropylcarbinol 141.
Methyläthylsulfon 137.
Methylaldehyd 133.
Methylalkohol u. Chlorzink 133; phys. Wirk. 133.
Methylalkohol und Oxals. 134.
Methylalkohol und Wasser, spec. Wärmen der Mischungen 541.
Methylallyl 151.
Methylamine 221. 224. 225.
Methylanthracen 468.
Methylbenzylessigsäure 344.
Methylbromid, Darstell. und phys. Eigensch. 127.
Methylchlorid, Darstell. und phys. Eigensch. 127.
Methylenmethylamin 225; isomere Base 225. 509.
Methyleugenol 380.
α-Methylglutarsäure 204.
Methylhexylketon 187.
Methylhomooxybenzaldehyd 367.
Methylhydrotoluchinon 325.
Methylidenimid-Silbernitrat 240.
Methylisamylcarbinol u. Derivate 141.
Methylisopropylcarbinol, Bild. 140.
Methylnaphtylamine 454.
Methyloxybuttersäure, norm. 195.
Methylpropylketon 188.
Methyltaurin 240.
Methyltaurocyamin 263.
Methyltoluidine 321.
Methylviolett, Bild. 413.
Methylviolett, vermeint. Bild. 448. Destill. 448.
Milch 515.
Milchsäure in der Weidenrinde 483.
Milchsäureäther, Sdpe. 551.
Milchsäuren 194. 197.
Milchsäuretrichloräthylidenäther 194.
Milchzucker 476.
Milchzuckergährung 119.
Mineralien, Structur 537.
Mineralöle, Entstehung 124; Bestimmung 124.
Molecülanziehungen 533.
Molecüle, Geschwindigkeit der, 518.
Moleculargewichte, Best. der, 527.
Molecularquerschnitte 531.
Molecularvolumina 531.
Molybdän, Zersetzung d. Lösungen 116; Blaue Molybdänlösung 116; Molybdänglanz 117.
Morphium 487.
Mosandrium 75.
Mucin 514.
Mucobromsäure und Derivate 218.
Munjistin 467.
Murexid 272.

Naphtalin 453.
Naphtalinsäure und Derivate 456.

Digitized by Google

Naphtimidoäthyläther 250.
Naphtimidoisobutyläther 250.
β-Naphtochimons, Derivate des, 457. 458. 459.
Naphtopikrinsäure 455.
Naphtylamin 453.
Naphtylarsinsäure 237.
Naphtylphosphorchlorid und Derivate 235.
Natrium, Best. 59.
Natriumamalgam, Darst. 59.
Natriumborat 48.
Natriumcarbonat + $2H^2O$ 60.
Natriumchlorid u. Magnesiumcarbonat 59.
Natriumhyperoxydhydrat 14.
Natriumsulfantimoniat 45.
Natriumsulfatkrystalle 60.
Natriumthiacetanilid-Zersetz. 250.
Natronhydrat, Hygroscopicität 62.
Nectar einiger Blumen 473.
Nickel, Metallurgie 97; Carbonisirung des Nickels 97; Nickeleisen 97; Reagens auf, 97; Nachw. 97; Trennung von Eisen 98; Best. des C im, 98; Analyse der -legirungen 98; Trennung von Zink 98.
Nickelerz 98.
Nickeloxyduloxyd 98.
Nicotin 499.
Niob, Metall 116; -pentachlorid 116; -mineralien 117.
Nitratbildung 31. 37.
Nitrate in Zuckerrüben 38.
Nitrification, Aufhebung der, durch Chloroform 37.
Nitroäthan 130.
Nitroamidobenzole 296.
Nitrobenzoësäuren 339.
Nitrobenzophenone, Red. 428.
Nitrobrenzcatechin 312.
Nitrobromphenanthren 461.
Nitrocellulose 478.
Nitrocuminol 335.
Nitrocymol 332.
Nitrodesoxybenzoïne 431.
Nitrodiäthylhydrochinone 315.
Nitrodimethylhydrochinone 315.
Nitrodiphenylamin 291.
Nitrogruppe, Constit. 33. 279.
Nitrogruppe, quant. Bestimmung 280.
Nitroheptylsäure, Krystallmessung 120.
Nitromesitylensäure 343.
Nitro-β-naphtalin-sulfosäuren 459.
Nitrophenole 306. 307.
Nitrophloroglucin 318.
Nitrophtalsäuren 348.
Nitrosoacetessigester 212.
Nitrosoacetone 186. 187.
Nitrosodiphenylamin 291.
Nitrosofurfurin 227.
Nitrosophloroglucin 318.
Nitrosopropionsäure 178.
Nitrosulfonsäure 36.
Nitrosylbromür 36.
Nitrosylchlorür 36.
Nitrosylsilber und Salmiak 32.
Nitrotoluidine 321. 322.
Nitrotoluolsulfosäure 323.
Nitroverbindungen der Fettreihe 174.
m-Nitrozimmtsäure 381.

Oberflächenspannung 553.
Octylalkohol, prim. 140. 141; sec. 141.
Octylene und Derivate 155.
Octyloxalat 141.
Oele, ätherische 505.
Oelsaures Wismuth 191.
Oenolin 504.
Oliven, Reifen 507.
Olivil 506.
Ornithin 509.
Ornithursäure 509.
Oxalsäure 198.
Oximidoäthyläther 250.
Oximidoisobutyläther 250.
Oxindol, Synthese 373.
Oxybenzophenon und Phenol 414.
Oxybenzophenone 433. 435.
Oxybuttersäureäther, Sdpe. 551.
Oxycuminsäuren 359.
Oxydation, begünstigt durch das Licht 562.
Oxyisobuttersäure, Bild. 193. 195.
Oxyisobutylameisensäure 196.
Oxymesitylensäure 359.
Oxymethylsalicylsäure u. Isomere 371.
Oxynitrobenzoësäuren 353.
Oxynitrosofurfurin 227.
Oxyphenylcrotonsäure 361.
Oxyphenylsulfoharnstoff 308.
Oxypropylbenzoësäure 369.
Oxytoluylaldehyde 335.
Oxytoluylsäuren 355.
Ozon und N^2O^8 19; Ozon u. Oxalsäure 19; -Reaction 19; Beständigkeit 19; -papier 19; -Bestimmung 20; -Wasser 20.

Paeonia Montan 483.
Palladium 114.
Paraffine, Zusammensetzung 126.
Paraguaythee 481.
Pelletierin 499.
Pentabromorcin 325.
Pentachloräther 136.
Pentamethyläthyl 141.
Pentathionsäure, Nichtexistenz 23.
Peptone 514.
Pereirarinde 498.
Permanganat, Zersetzungen 105.
Persicin 481.
Petrocen 123.
Petroleumseifen 125.
Pikraminsäure als Indicator 2.
Pilocarpin 499.
Pimarsäure 389.
Pimelinsäure 202.

Digitized by Google

Pinakone der Fettreihe 164.
Pineytalg 483.
Piperonylsäure, Vork. u. Derivate 361.
Pittakall 423.
Phenanthren, Const. 460.
Phenanthrenchinon, Oxydat. 462.
Phenol, Bildung 284. 303; Best. 303; React. 303.
Phenol im Thierkörper 510.
Phenol, Oxydat. 361.
Phenol und Jod 278.
Phenoldisulfosäure 310.
Phenole, Aetherification 308.
Phenolphtaleïn als Indicator 2.
Phenolschwefelsäuren 309.
Phenyläthylsulfon 137.
Phenylamidoessigsäure 340.
Phenylarsenchlorür und Derivate 235.
Phenylcrotonsäure und Homologe 345.
α-Phenyldicarbonsäure 360.
p-Phenylendiaminblauviolett 448.
Phenylendiamine 295. 296.
Phenylglyceramin 225.
Phenylglycocoll, Brom-, Nitrosoderivat 237.
Phenylmercaptan, Bild. 284.
Phenylphosphorwasserstoff 234.
Phenylsulfocarbaminsaures Kali 265.
Phenylzimmtsäure 397.
Philippium 76.
Phlorobromin 318.
Phlorose 475.
Phosphate des Mangans 39.
Phosphenylchlorid 234.
Phosphor, Löslichkeit in Eisessig etc. 38; Bestimmung 38.
Phosphorige Säure, Darst. 39.
Phosphorkupfer 90.
Phosphormolybdän-Niederschlag 38.
Phosphorsäure, Best. 39.
Phtalanile 347.
Phtalid 369.
Phtalsäure, Synthese, Löslichkeit 347.
Phtalylpropionsäure 442. 444.
Phytosterin 486.
Platin. -Metalle, Gewinnung 111; -Auflöslichkeit in rauch. H^2SO^4 111; Knallplatine 111; Dissociat. der Oxyde d. -Metalle 112.
Platojodnitrite 111.
Polarisation 561.
Ponsaelion 124. 252.
Propargylalkohol und Derivate 162.
Propenylbenzoësäure 370.
Propylaldehyd 185.
Propylbenzoësäure 344. 443.
Propylbenzol und Derivate 329.
Propylen und Derivate 150.
Propylenglycol und Derivate 164.
Protocatechusäure 361.
Protocatechusäure aus Ingwer 483.
Protocatechusäure und N^2O^3 364.
Protocatechusäureäther 362. 363. 364.
Pseudocumenol 330.
Pseudocumolsulfhydrat 330.
Pseudocumolsulfosäure 330.
Ptomaïne 510.
Purpureochromverbindungen 108.
Purpureokobaltsalze 99.
Purpurin 467.
Purpuroxanthinsäure 467.
Pyridinbasen, phys. Wirk. 226.
Pyridincarbonsäuren 226.
Pyrocondensationen 395.
Pyrogallussäureäther 316. 317.
Pyroschleimsäure und Derivate 217.
Pyrotritarsäure 216.
Pyroxanthin und Derivate 220.

Quecksilber, Vork. 90; Nachweis 90; Reinigen 90; Best. 91.
Quecksilberdiphenyl, Darst. 302.
Quecksilberjodür, Krystallform 91.
Quecksilbersulfat und Salzsäure 92.
Quercit, Krystallmessung 120.
Quercit und Derivate 166. 472.

Reactionen, reciproke 534; exothermische 535.
Reduction der Metalloxyde durch CO, H, C 557.
Resorcin und Oxalsäure 423.
Resorcinäther 312.
Resorcinätherschwefelsäuren 311.
Retinalithe 471.
Retinapigment 513.
Rhamnodulcit 473.
Rhodanammonium, Anwendung in der Maassanalyse 56.
Rohanthracen 462.
Rohrzucker 476.
Rohrzuckergährung 119.
Rosanilin, Destillat. 448.
Rosanilin, methoxylirtes 425.
Rosanilin und Derivate 406.
Rosmarinöl 386.
Rosolsäure und Derivate 413.
Roussillontrauben, Farbstoff der, 504.
Rubidiumverbindungen 58.
Rubidol 123.

Sacharose 475.
Säuren, Best. freier Minerals. 2.
Säuren, organ., Einwirk. v. P^2S^5 173.
Säuren, organ., Löslichkeit 173.
Salbeiöl 386.
Salicin, Electrolyse 479.
Salicylsäure 349.
Salicylsäureäther, Sdp. 551.
Salpeterbildung 37.
Salpeterbildung durch Fermente 516.
Salpetersäure, React. 303; Schmelzp. 37; Nachweis. im Citronensaft 37; Bestimmung 37.
Salpetrige Säure, Reagenz auf, 33; Bestimmung 33. 35.
Salpetrigsäuregas 35.
Salze, Constitution der, 3.

Digitized by Google

Salze, Constit. der wasserhaltigen 545.
Salze, spec. Gewichte vieler, 4.
Salze, Verhalten der Metalls. gegen Filtrirpapier 3.
Salze, Metalls. und HCl 15.
Salzlösungen und gebund. Wasser 547.
Santoninderivate 483.
Santonsäurederivate, Krystallmessung 121.
Sauerstoff, spec. Gew. des flüssigen, 18; Verflüssigung 18; Apparat zur Verflüssigung 19.
Schirlingsamen 506.
Schlangengift 516.
Schleimsäure 208.
Schmelzpunkte der Elemente 547, vieler Salze 548.
Schwefel, Krystallisation 20; Valenz 20; Bestimmung 20; Quecksilber u. S. 20.
Schwefelbromide 22.
Schwefelchloride, Dissociation 22.
Schwefelkohlenstoff. giftige Wirkungen 54; und JCl^3 55.
Schwefellauge und HCl 21.
Schwefeloxychloride 26.
Schwefelsäure, spec. Gew. d. Lösungen 23; Bestimmung der S. 24.
Schwefelselenoxytetrachlorid 25.
Schwefelwasserstoff 21.
Schwefelwasserstoff und CO^2 21.
Sebanilid 247.
Sehroth 513.
Selencadmium 28.
Selensaures Ammonium beim Erhitzen 28.
Semiglutin 513.
Senföle, Entstehungsreact. 256; Senföl und Benzidin 256; Butylsenföl, tert. 257; Oenanthylensenföl 257; Phenylsenföl, Glycerin u. KOH 257; Phenylsenföl + SO^2 257.
Sieden über einander geschichteter Flüssigkeiten 552.
Siedepunkte, Best. 548. 549; absol. 549; Regelmässigkeiten 550.
Silber, Vork. 92; u. Sauerstoff 92.
Silberarsenit, in NH^3 unlöslich 93.
Silberchlorid, Reduct. 93.
Silbererze 93.
Silberhaloïde im Licht 92.
Silbernitrat, Löslichk. in Weingeist 93.
Silicate, Constitution 50; Analyse 50; neue S. 51. 52.
Silicium in den Pflanzen 48.
Soda; Ammoniak- Process 60.
Solanin 499.
Spannungsreihen, electr. 562.
Spectra der Sonne, des Sauerstoffs, der Elemente, Umkehrung 560.
Spectra, Einfluss d. Dichte u. Temperat. auf die Sp. der Gase 560; photographirte Sp. 560.
Spectralanalyse, quant. 561.
Spiegeleisen und Säuren 124.
Stärke, Umwandl. in Maltose u. Dextrin 477.
Stärkegährung 119.
Stearinsäure u. Oelsäure, Trennung 190.
Stearolsäure, Oxydat. 192.
Stickoxyde, Bildung 31; Constit. 32.
Stickoxydsalze 31.
Stickoxydul 31.
Stickstoff, Verflüssigung 29; Ueberführung in Cyanverbind. 29.
Stickstoffsäuren, Bestimmung 34.
Strontiumoxyd, Flüchtigkeit 61.
Strychnin 492.
Styrol 379.
Styrolenalkohol, Kohlenwasserstoff aus 401.
Styrolenalkohol, Pinakoline aus, 437.
Succinsäureester, substituirte 215.
Sulfaminisophtalsäure 349.
Sulfamintoluylsäuren 340.
Sulfate, gemischte 24.
Sulfobenzidsulfosäure 301.
Sulfo-p-brombenzoësäure 340.
Sulfocarbaminbisulfid 265.
Sulfo-p-chlorbenzoësäure 340.
Sulfocyanammonium 256.
Sulfocyanate 256.
Sulfoessigsäure 177.
Sulfoharnstoffe 268.
Sulfomilchsäure 195.
Sulfonchlorid, aromat., Bild. 281.
Sulfone, aromat., Bild. 282.
Sulfophenylpropionsaure Salze, Krystallmessung 120.
Sulfopropionsäure 179.
Sulfosäuren, aromat., Bild. 281.
Sulfotoluid, Bild. 281.
Sulfurylhydroxylchlorid, Darst. 24.
Sylvanit 28.

Tannin 368.
Tannine 481.
Tartronsäure 202.
Taurin 240.
Taurocyamin 262.
Taxin 499.
Tellur 28.
Tellurcadmium 29.
Tellurerze 29.
Tellurzink 29.
Temperaturflächen 552.
Terbium 75. 77.
Tereben 386.
Terebenthen 386.
Terpene 382. 384.
Terpentinöl, russisches 383.
Terpentinformeln 388.
Terpinol 385.
Tetrachloräther 135.
Tetrachlortetrabromäther 136.
Tetramanganige Säure 106.
Tetramethyldiamidotriphenylmethan 408.
Tetranitrocarbanilid 268.

Digitized by Google

Tetranitroxysulfobenzid 301.
Tetraphenyläthan 399.
Tetraphenyläthylen, Polymeres des, 401.
Tetraphenyläthylenoxyd 438.
Tetrazone 230.
Teucrin 481.
Thallen 123.
Thallium 96.
Thalliumchlorid, Dampfd. 94.
Theobromin 500.
Thermochemische Untersuchungen 546.
Thetine 169.
Thevetosin 482.
Thialdin 243.
Thiamide, Constitution 247; Bild., Darstell. 248; Formothiamid 248; Formothianilid 248. 249; Acetothiamid 248; Acetothianilid 248; Benzothianilid 248; Phenylacetothiamid 248; Natriumthiacetanilid 248; Benzodiphenylthiamid 249; Acetodiphenylthiamid 249; Acetothiotoluidid 249; Acetonaphtylthiamid 249; Benzamidotolylthiamid 249; Benzonaphtylthiamid 249.
Thioameisensäurebenzyläther 320.
Thiodicyandiamidin 270.
Thiodiglycolsäure 194.
Thiooxybuttersäure 195.
Thiooxyvaleriansäure 195.
Thorsilicat 116.
Thymol und KOH 333.
Thymol und Jod 278.
Thymolderivate 333.
Tiglinsäure 189.
Titanmineral 116.
Titansäure und K^2CO^3 117.
Tolidin 323.
Toluidine, Oxydat. 320; Verbind. mit $HgCl^2$ 320.
Toluidinroth 408.
Toluol + CH^3Cl u. Aluminiumchlorid 277.
Toluylenhydratcarbonsäure 444.
o- und p-Tolylarsinchlorür u. Derivate 236.
p-Tolyldiphenylmethan 405.
Tolylglycocoll 237.
Tolylhydantoïn 271.
Tolylhydantoïnsäure 271.
p-Tolylphenylcarbinol 395.
Tolylphenylpinakoline 439.
Transparenz farbiger Flammen 561.
Trauben, Reifen 507.
Traubensäure 205.
Traubenzucker, Best. 205.
Tribenzoylenbenzol 441.
Tribenzylaminderivate, Krystallmessung 121.
Tribrommilchsäure 194.
Tricarballylsäure 206.
Trichloräthylidenimid 241.
Trichlorbutylidenimid 241.
Trichlormilchsäure auf Harnstoff 266.
Trichloroxyvaleriansäureamid 246.
Triisobutylamin 225.
Trimethylcarbinol, Vork. 131.
Trimethylcarbinol und Oxalsäure 138.
Trimethylcarbinolamine 223.
Trimethylglycerammonium 224.
Trinitroverbindungen, Addit.-Produkte 280.
Triphenylarsin 236.
Triphenylbenzol 441.
Triphenylcarbinol 405.
Triphenylessigsäure 404.
Triphenylguanidine 261.
Triphenylmethan und Derivate 402.
Trisulfoxybenzoësäure 354.
Tritolylarsine 236.
Trivalerylen 156.
Tropaeolin als Indicator 1.

Ubyaea Schimperi 507.
Ueberschwefelsäure 27.
Ultramarin 67—73.
Umsetzungen; Gesetze d. chemisch. 518.
Undecolsäure 192.
Undecylensäure 190.
Undecylsäure 182.
Unterphosphorsäure 39.
Untersalpetersäure, Dampfd. 554.
Uran 109.
Urechitin 501.
Urechitoxin 501.
Urethanbenzoësäure und Derivate 264.
Urethane 264.
Urochloralsäure 267.
Uronitrotoluolsaurer Harnstoff 267.
Usninsäure 485.
Uvinsäure. 216.

Valeraldehyd und Derivate 185.
Valeramid 246.
Valerylen 156.
Vanadium, Fluoxyvanadate 114; Salze des Vanadpent- und tetroxyd 116.
Vanillin 238.
Vanillinsäurederivate 363.
Veratrinsäure und Brom 364.
Veratroylcarbonsäure 372.
Veratrumalkaloïde 495.
Verseifung der Fette 125.
Vinyläthyläther und Derivate 161.
Vinylanisol 329.
Vinylbromid, Polymerisation 155.
Volumänderung der Flüssigkeiten 540.
Vorlesungsversuche 566.

Wachs aus Ficus g. 485.
Wasser, electrisches Leitungsvermögen 6; Analyse 7; Bestimmung org. Substanzen im, 7; Conservirung v. Trink-, 7; Analysen von Mineral- u. Quellwässern 7—11.
Wasserglas 50.
Wasserstoff. Darstellung 4; Reductionswirkung 4; Selbstentzündung 5;

Digitized by Google

Verflüssigung 5; Entwicklung an beiden Polen bei der Electrolyse 5; Best. 6; unvollst. Verbrennung 6.
Wasserstoff in st. nasc. 555.
Wasserstoffhyperoxyd 11.
Weinsäure 202. 204. 205.
Wismuth, Ausdehnung beim Erstarren 45; volum. Best. 45.
Wismuthnitrat, neutr. 46.
Wismuthoxyde 46.
Wismuthsubnitrat, Ammoniakgehalt 46; Krystallform 46; Bleigehalt 46.
Wolframate 117.
Wolframsäure und K^2CO^3 117.
Wolle und $Ba(OH)^2$ 513.

Xanthogensaures Kalium zur Best. d. CS^2 55.
Xanthorhamnin 482.
Xanthoxyloïn 501.
Xylenole 328.
p-Xylidin 325.
Xylidinroth 408.
m-Xylol 503.
Xylolsulfamide 327.
Xylolsulfosäuren 326.

Ytterbium 77.

Zeolithe von dem Löthrohr 51.
Zimmtalkohol, Red. 361.
Zimmtöl 506.
Zimmtsäureäther 380.
Zink in Pflanzen und Thieren 83; als Reductionsmittel 83; Best. 83; Wirkung von Wasser und Salzlösungen auf, 84.
Zinkäthyl 130.
Zinkerze 84.
Zinkhydrosulfid 84.
Zinkoxychlorid 84.
Zinkoxyd, krystallisirtes 84.
Zinkstaub, Werthbestimmung 83.
Zinkvitriol 84.
Zinn, Vorkommen 110; -chlorür und $KClO^3$ 110; -tetrabromid 110.
Zinnchlorid, electrisches Leitungsvermögen 6.
Zinnphenylverbindungen 302.

Digitized by Google

Berichtigung zum Jahrgang 1873.

Seite 363 Zeile 7 von oben lies: wasserhaltige statt wasserhelle.

Berichtigung zum Jahrgang 1874.

Seite 596 Zeile 14 von unten (2. Col.) lies: 338 statt 328.

Berichtigungen zum Jahrgang 1875.

Seite 35 Zeile 2 von unten lies: $Fe^2Cy^{12}K^4$ statt $C^6H^{12}K^4$.

» 36 » 7 » » ist zu streichen.

» 76 » 2 » » lies: Gaston Bong[8]).

» 76 ist der Anmerkung zuzufügen: 8) Bull. soc. chim. **24**, 264.

» 222 Zeile 1 von unten lies: $C^5H^7N^3O^3$ statt $C^5H^9N^3O^3$.

» 158 Anmerkung 2) lies: Wien. Ber. **71**, II 213 statt Wien. Ber. **77**, II 213.

» 391 Zeile 11 von oben lies: Chinidinsulfates statt Chinindisulfates.

» 482 » 16 » unten lies: Schuller statt Schübler.

» 502 » 3 » oben (erste Col.) lies: Schuller statt Schüller.

Im Register fehlt: Gerlich, G.; Rhodanallyl 206.

Berichtigungen zum Jahrgang 1876.

Seite 123 Zeile 14 von oben lies: $C^2H^5SO^3Na$ statt $C^2H^5SO^2Na$.

» 159 » 3 » » » —8° » 8°.

» 205 » 8 » unten » $C^8H^7Cl^2NO$ » $C^8H^7Cl^4NO$.

» 398 » 15 » oben » öliger » flockiger.

» 398 » 15 » » » $C^{36}H^{56}O$ » $C^{36}H^{40}O$.

» 446 » 29 » » (2. Col.) lies: 112 statt 118.

» 463 » 34 » » (1. Col.) » Ocular 433 statt Ocular.

Berichtigungen zum Jahrgang 1877.

Seite 367 Anmerk. 4) lies: 1875 statt 1874.

» 368 » 1) » 1875 » 1874.

» 383 Zeile 14 von unten lies: Hanemann statt Heinemann (ebenso im Autorenregister).

» 388 Zeile 5 von unten lies: $COO-CH^2-C^6H^5$ statt $COOC^6H^5$.

» 394 Anmerk. 2) lies: 267 statt 361.

» 425 » 1) » Ch. Soc. J. 1877, II 660 statt Ch. Soc. J. 1877, I 660.

» 430 Zeile 17 von oben lies: Diphenyl statt Benzol.

» 430 Anmerk. 4) lies: Wohl statt Wahl.

» 474 Zeile 6 von oben lies: $C^{20}H^{15}(CH^3)^4N^3$ statt $C^{20}H^{15}(CH^3)^4Nr^3$.

Digitized by Google

Seite 500 Zeile 9 von oben lies $CO\langle^{C^6H^3}_{C^6H^4}\rangle-COOH$ statt $CO\langle^{C^6H^4}_{C^6H^5}\rangle COOH$.

» 512 » 16 » unten » $C^6H^4 \searrow CH \searrow CH$ / $C^6H^3 \nearrow CH \nearrow$ statt $C^6H^4 \searrow CH \searrow CH$ / $C^6H^4 \nearrow CH \nearrow$.

» 512 » 3 » » » 228° statt 280°.

» 631 » 22 » oben (1. Col.) lies: 374 statt 471.

Berichtigungen zum Jahrgang 1878.

Seite 17 Zeile 3 von oben lies: Chlorate statt Chloride.
» 17 » 19 » » » Suguira » Sugiurd.
» 90 » 17 » unten » sein (St. Meunier) statt sein.
» 202 Absatz »Pimelinsäure« gehört auf Seite 200 vor »Azelaïnsäure«.
» 241 Zeile 13 von oben lies Nencki statt Nenki.
» 249 » 2 » oben » $^2C^6H^5$— statt $^2C^7H^8$—.
» 261 Anmerk. 4) lies: 4) statt 1).
» 275 Zeile 6 von oben lies: Fittica statt Fittig.
» 277 » 9 » unten » Ador statt Edor.
» 352 » 7 » » » P. Griess statt J. Griess.
» 385 » 23 » » » W. A. Tilden statt W. H. Tilden.
» 489 » 9 » » » Hydrocinchonine statt Hydrochinchonine.
» 553 » 16 » oben » Caprylalkohol statt Propylalkohol.

Digitized by Google

Digitized by Google

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben ist erschienen und ist durch jede Buchhandlung zu beziehen:

Grundriss

der

Analytischen Chemie.

Von Dr. **Alex. Classen,**

Professor an der königl. techn. Hochschule in Aachen.

Für Unterrichtslaboratorien, Chemiker und Hüttenmänner.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage.

I. Theil: Qualitative Analyse.

Octav. Geh. Preis 4 Mark.

II. Theil: Quantitative Analyse.

Mit 46 in den Text gedruckten Holzschnitten.

Octav. Geh. Preis 6 M. 60 Pf.

In **Carl Winter's Universitätsbuchhandlung** in **Heidelberg** ist soeben erschienen:

Die Grundlehren der Chemie. Für den Studirenden kurz dargelegt von **Dr. Alex. Naumann**, Professor der Chemie an der Universität Giessen. gr. 8. brosch. 6 M.

Im Commissionsverlage der **H. Laupp'schen** Buchhandlung in **Tübingen** ist soeben erschienen:

Einige Worte über das Wesen

der

Elektricität

und des

Magnetismus

von

Dr. G. **Oekonomides,**

prakt. Arzt in Constantinopel.

gr. 8. **broch. M.** 1. 50.

Digitized by Google

Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung in Tübingen.

Soeben erscheint der **6. Jahrgang** vom

JAHRESBERICHT
ÜBER DIE FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIETE
DER
REINEN CHEMIE

BEARBEITET IM VEREIN MIT MEHREREN FACHGENOSSEN

UND HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. WILH. STAEDEL,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN.

Erster Jahrgang.	Bericht	für	**1873.**	Lex. 8.	broch.	M. 11. —
Zweiter	»	»	**1874.**	» 8.	»	M. 12. —
Dritter	»	»	**1875.**	» 8.	»	M. 12. —
Vierter	»	»	**1876.**	» 8.	»	M. 12. —
Fünfter	»	»	**1877.**	» 8.	»	M. 13. —

Um neueintretenden Abonnenten die Anschaffung auch der früheren Jahrgänge zu erleichtern, haben wir den Preis von M. 60. — für Jahrgang I—V, wenn zusammengenommen, auf

M. 45. —

ermässigt und hoffen dadurch dem in der kurzen Zeit seines Bestehens sich schon so fest eingebürgerten Jahresbericht eine Reihe neuer Abonnenten zuführen zu können.

Jede Buchhandlung nimmt Bestellungen entgegen.

Tübingen, im November 1879. **H. Laupp**'sche Buchhandlung.

Kurze Anleitung
zur
Qualitativen Analyse.
Zum
Gebrauche beim Unterricht
in

Chemischen Laboratorien.

Bearbeitet

von

Dr. L. Medicus,

Privatdocent der Chemie an der Universität Würzburg.

gr. 8. eleg. broch. M. 1. 50.

Druck von H. Laupp.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google


Digitized by Google